

ÜBER BIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE, IHRE METALLIERUNG UND UMSETZUNG ZU TRIS(TRIALKYLGERMYL)AMINEN

ANNELORE KÖSTER-PFLUGMACHER UND ADELHEID HIRSCH*

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1967)

SUMMARY

The bis(trialkylgermyl)amines $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$, $[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$ and $[(C_4H_9)_3Ge]_2NH$ are metalated by butyllithium to give the bis(trialkylgermyl)-amides $[(C_2H_5)_3Ge]_2NLi$, $[(C_3H_7)_3Ge]_2NLi$ and $[(C_4H_9)_3Ge]_2NLi$. These amides react with trialkylgermanium bromide to give the tris(trialkylgermyl)amines $[(C_2H_5)_3Ge]_3N$, $[(C_3H_7)_3Ge]_3N$ and $[(C_4H_9)_3Ge]_3N$.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung der Bis(trialkylgermyl)amine $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$, $[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$ und $[(C_4H_9)_3Ge]_2NH$ mit Butyllithium findet eine Metallierung zu den Bis(trialkylgermyl)amiden $[(C_2H_5)_3Ge]_2NLi$, $[(C_3H_7)_3Ge]_2NLi$ und $[(C_4H_9)_3Ge]_2NLi$ statt. Die Amide reagieren mit Trialkylgermanium-bromid zu den Tris(trialkylgermyl)aminen $[(C_2H_5)_3Ge]_3N$, $[(C_3H_7)_3Ge]_3N$ und $[(C_4H_9)_3Ge]_3N$.

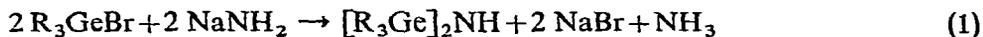
EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen über Germanium-Stickstoff-Verbindungen^{1,2} beschäftigten wir uns mit der Darstellung von Tris(trialkylgermyl)aminen und den bei der Synthese entstehenden Bis(trialkylgermyl)aminen und Bis(trialkylgermyl)amiden.

BIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE

Die Umsetzung von Triorganogermanium-halogeniden mit Ammoniak oder seinen Derivaten ist eine der gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von Verbindungen mit Ge-N-Bindung.

Bei der Umsetzung von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylgermanium-bromid mit Natriumamid in Benzol entstanden in befriedigenden Ausbeuten nach Gl. (1)



* Auszug aus der Dissertation von A. Hirsch, Techn. Hochschule Aachen, 1967.

TABELLE I

PHYSIKALISCHE DATEN DER BIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE

Substanz	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}
$[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$	90–92/0.2	1.4755
$[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$	128–130/1.5	1.4720
$[(C_4H_9)_3Ge]_2NH$	147–150/0.05	1.4727

die beiden bereits bekannten Amine Bis(triäthylgermyl)amin³ und Bis(tributylgermyl)amin⁴ und erstmals Bis(tripropylgermyl)amin als farblose Flüssigkeiten, die an der Luft sofort unter Entwicklung von Ammoniak hydrolysieren.

Eine Isolierung der sicherlich als Zwischenprodukt der Reaktion nach Gl. (2)



entstehenden Trialkylgermylamine war nicht möglich. Es ergaben sich wohl bei allen Ansätzen Hinweise auf das Vorhandensein dieser Verbindungen, sie waren aber durch Destillation nicht rein zu erhalten, weil offensichtlich während der Fraktionierung laufend Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Bis(trialkylgermyl)amin stattfand.



Für die Beständigkeit der germylierten primären Amine spielen wahrscheinlich sterische Gründe eine entscheidende Rolle. Nach Kraus und Wooster⁵ ist Triphenylgermylamin isolierbar. Die Richtigkeit dieser Annahme wird auch durch die Tatsache bekräftigt, daß die den primären Aminen analogen Alkohole R_3GeOH ebenfalls nur in Ausnahmefällen mit sperrigen Resten am Ge-Atom beständig sind. Die Alkohole spalten im Normalfall sofort Wasser ab unter Bildung der entsprechenden Oxide $(R_3Ge)_2O$.

Bei den erhaltenen sekundären Aminen war eine weitere Abspaltung von Ammoniak und die Bildung der tertiären Amine, wie sie für die phenylsubstituierten Derivate beschrieben wird⁵, durch einfaches Erhitzen nicht zu erreichen.

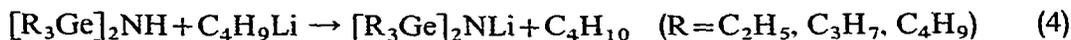
Zur Darstellung der tertiären Amine wurden nun die sekundären Amine metalliert und die dabei entstehenden Amide mit weiterem Trialkylgermaniumbromid umgesetzt.

METALLIERUNG DER BIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE

Eine Metallierung der Bis(trialkylgermyl)amine mit überschüssigem Natriumamid fand nicht statt. In keinem Falle konnte bei den Versuchen die Bildung von Natrium-bis(trialkylgermyl)amid beobachtet werden. Diese Germyl-amine reagieren also anders als einige Silyl-amine^{6–8}.

Versuche, eine Metallierung der sekundären Amine mit Natrium in Gegenwart von Styrol zu erreichen, wie sie von Goubeau und Jimenez-Barbera⁹ für $[(CH_3)_3Si]_2NH$ beschrieben wurde, schlugen fehl.

Dagegen führte die Umsetzung der Bis(trialkylgermyl)amine mit Butyllithium zu den entsprechenden Lithium-bis(trialkylgermyl)amiden.



Es wurde in allen Fällen eine orange-rote Substanz von honigartiger Konsistenz erhalten, die auch durch längeres Aufbewahren im Kühlschrank nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, die sehr leicht hydrolysiert und in Benzol, Toluol und Petroläther gut löslich ist. Beim schonenden Erhitzen im Hochvakuum tritt weder Sublimation noch Destillation sondern Zersetzung ein.

Gegenüber Dioxan zeigen die drei erhaltenen Substanzen ein unterschiedliches Verhalten.

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}]_2\text{NLi}$ reagiert mit Dioxan unter starker Wärmeentwicklung und sofortiger Bildung eines reinweißen, feinpulvrigen Niederschlags, der sich im Überschuß von Dioxan nicht auflöst, an der Luft sofort hydrolysiert und sich auch im geschlossenen Gefäß unter Stickstoff im Verlauf einer Woche unter Gelbfärbung zersetzt. Die gefundenen Werte für Stickstoff und Lithium beweisen das Vorliegen eines Adduktes der Zusammensetzung $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}]_2\text{NLi} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}]_2\text{NLi}$ reagiert nur langsam und mit geringer Wärmetönung mit Dioxan zu einem weißen, feinkristallinen Niederschlag, der sich bereits innerhalb von 10 Stdn. zersetzt. Die gefundenen Werte für Lithium sprechen auch hier für das Vorliegen eines Adduktes der Zusammensetzung $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}]_2\text{NLi} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{NLi}$ bildet kein Addukt mehr, sondern löst sich ohne Wärmetönung klar in Dioxan auf.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte konnte erwartungsgemäß die Bildung von Butan nachgewiesen werden. Auf die gleiche Weise konnte in dem Lösungsmittelgemisch, das nach beendigter Umsetzung abdestilliert wurde, in kleinen Mengen—aber doch eindeutig—Octan nachgewiesen werden. Demnach kann der Verlauf der Umsetzung nicht nur über ionische oder kryptoionische Zwischenstufen erfolgen, die bei Alkali-Organyle in erster Linie anzunehmen sind, sondern es muß auch die Möglichkeit einer Radikalbildung bestehen, entsprechend dem im Vergleich zu Natrium- und Kalium-Organyle mehr kovalenten Verhalten der Lithium-Organyle.

TRIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE

Die Umsetzung der Lithium-bis(trialkylgermyl)amide mit Trialkylgermanium-bromid führte in glatter Reaktion und mit befriedigenden Ausbeuten zu den Tris(trialkylgermyl)aminen.



Die erhaltenen Verbindungen sind farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur z.T. schon erstarren. Sie sind äußerst empfindlich gegen Hydrolyse und spalten an der Luft sofort Ammoniak ab.

TABELLE 2
PHYSIKALISCHE DATEN DER TRIS(TRIALKYLGERMYL)AMINE

Substanz	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_3\text{N}$	148–151/0.04	1.5108
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}]_3\text{N}$	198–200/0.50	1.4937
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}]_3\text{N}$	222–223/0.05	1.4880

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen, Filtrationen und Einwaagen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte nach einer Vorschrift von Pieters und Buis¹⁰. Stickstoff wurde nach Kjeldahl und Germanium durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Lithium wurde nach Hydrolyse mit Wasser und Verkochen des entstehenden Ammoniaks mit eingestellter Salzsäure titriert.

(1). $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$

Zu 70 g (0.9 Mol) einer 50%igen $NaNH_2$ -Suspension in Benzol wurden unter Rühren 112.6 g (0.52 Mol) $(C_2H_5)_3GeBr$ in ziemlich rascher Tropfenfolge zugegeben. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung. Nach dem Zutropfen wurde mit wenig Benzol verdünnt und 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Anschliessend wurde unter Stickstoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 43.8 g (55.6% d.Th.). Sdp. $92^\circ/0.2$ mm. n_D^{20} 1.4755. (Gef.: C, 43.50; H, 9.66; N, 4.41; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 316. $C_{12}H_{31}Ge_2N$ ber.: C, 43.08; H, 9.34; N, 4.19%; Mol.-Gew., 334.6.)

(2). $[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$

$(C_3H_7)_3GeBr$ (33.5 g, 0.12 Mol) wurde mit 20 g (0.25 Mol) 50%iger $NaNH_2$ -Suspension in Benzol in der oben beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 11.8 g (47.2% d.Th.). Sdp. $128-130^\circ/1.5$ mm n_D^{20} 1.4720. (Gef.: C, 51.24; H, 10.11; Ge, 34.27; N, 3.19; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 396. $C_{18}H_{43}Ge_2N$ ber.: C, 51.63; H, 10.35; Ge, 34.67; N, 3.35%; Mol.-Gew., 418.7.)

(3). $[(C_4H_9)_3Ge]_2NH$

$(C_4H_9)_3GeBr$ (77.7 g, 0.24 Mol) wurde mit 40 g (0.5 Mol) 50%iger $NaNH_2$ -Suspension in Benzol in der oben beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 55.8 g (92% d.Th.). Sdp. $147-150^\circ/0.05$ mm. n_D^{20} 1.4727. (Gef.: C, 57.62; H, 10.97; Ge, 29.54; N, 2.69; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 520. $C_{24}H_{55}Ge_2N$ ber.: C, 57.32; H, 11.02; Ge, 28.87; N, 2.79%; Mol.-Gew., 502.9.)

(4). $[(C_2H_5)_3Ge]_2NLi$

Zu 34 g (0.1 Mol) $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$ wurden unter Rühren 6.5 g (0.1 Mol) C_4H_9Li in 39 ml Hexan (20%ige Lösung von C_4H_9Li in Hexan) ziemlich rasch zugetropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung zum schwachen Sieden. Anschließend wurde 20 Std. unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit 50 ml Benzol wurde nochmals 15 Std. am Rückfluß gekocht. Dabei verfärbte sich die Lösung goldgelb. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in einer Kühlfalle mit flüssigem N_2 ausgefroren und gaschromatographisch an einer Squalan-Säule bei 130° untersucht.

Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verblieb eine bräunliche Festsubstanz, bei der deutlich durchsichtige bis weiße Kristallkeime zu beobachten waren. Auch durch längeres Aufbewahren im Kühlschrank konnte keine weitere Kristallisation erreicht werden. Ein Umkristallisieren der Substanz war nicht möglich. Sie war

in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen gut löslich. Mit Dioxan bildete sich kein schwerlösliches Addukt. Beim Versuch der Reinigung durch Sublimation trat Zersetzung ein.

(5). $[(C_3H_7)_3Ge]_2NLi$

$[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$ (30 g, 0.07 Mol) wurde mit 4.6 g (0.07 Mol) C_4H_9Li in 28 ml Hexan in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel blieb eine orange-rote, sehr viskose Substanz zurück, die im Kühlschrank zu einer honigartigen Masse erstarrte. Mit Dioxan fiel unter leichtem Erwärmen ein weißer Niederschlag aus, der unter Stickstoff abfiltriert wurde. Trotz peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit zersetzte er sich im Verlauf von 10 Std. (Gef.: Li, 1.35; $C_{22}H_{50}Ge_2LiNO_2$ ber.: Li, 1.39%.)

(6). $[(C_4H_9)_3Ge]_2NLi$

$[(C_4H_9)_3Ge]_2NH$ (17.5 g, 0.035 Mol) wurde mit 2.3 g (0.035 Mol) C_4H_9Li in 14 ml Hexan in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine orange-rote, honigartige Substanz zurück. Beim Versetzen mit Dioxan fiel sofort unter deutlicher Erwärmung ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Er löste sich schlecht in Benzol und Toluol, war sehr hygroskopisch und zersetzte sich im Laufe einer Woche trotz Aufbewahrens unter Stickstoff. Die C-, H-Analysen versagten bei dem Dioxanat, ähnlich wie bei einigen Silylamid-Dioxanaten⁶. Dagegen sprachen die Lithium- und Stickstoffanalysen sehr genau für das Vorliegen eines 1:1-Adduktes $[(C_4H_9)_3Ge]_2NLi \cdot C_4H_8O_2$. (Gef.: Li, 1.13; N, 2.40. $C_{28}H_{62}Ge_2LiNO_2$ ber.: Li, 1.16; N, 2.35%.)

(7). $[(C_2H_5)_3Ge]_3N$

In der oben beschriebenen Weise wurde aus 17 g (0.05 Mol) $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$ und 3.3 g (0.05 Mol) C_4H_9Li in 20 ml Hexan eine Lösung von $[(C_2H_5)_3Ge]_2NLi$ bereitet. Diese wurde unter Rühren tropfenweise mit 20 g (0.08 Mol) $(C_2H_5)_3GeBr$ versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Benzol wurde 120 Std. am Rückfluß gekocht. Dabei fiel langsam $LiBr$ aus. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren der Lösungsmittel wurde im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 10 g (40% d.Th.). Sdp. 148–151°/0.04 mm. n_D^{20} 1.5108. (Gef.: C, 43.44; H, 9.32; Ge, 44.11; N, 2.83; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 449. $C_{18}H_{45}Ge_3N$ ber.: C, 43.83; H, 9.19; Ge, 44.14; N, 2.84%; Mol.-Gew., 493.3.)

(8). $[(C_3H_7)_3Ge]_3N$

Zu einer Lösung von $[(C_3H_7)_3Ge]_2NLi$, die aus 15 g (0.035 Mol) $[(C_3H_7)_3Ge]_2NH$ und 2.3 g (0.035 Mol) C_4H_9Li in 15 ml Hexan erhalten worden war, wurden 26 g (0.09 Mol) $(C_3H_7)_3GeBr$ tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 13.6 g (61% d.Th.). Sdp. 198–200°/0.5 mm. n_D^{20} 1.4937. (Gef.: C, 51.83; H, 10.28; Ge, 35.05; N, 2.25; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 584. $C_{27}H_{63}Ge_3N$ ber.: C, 52.34; H, 10.25; Ge, 35.15; N, 2.26%; Mol.-Gew., 619.6.)

(9). $[(C_4H_9)_3Ge]_3N$

Zu einer Lösung von $[(C_4H_9)_3Ge]_2NLi$, die aus 23 g (0.046 Mol) $[(C_4H_9)_3-$

Ge]₂NH und 3 g (0.046 Mol) C₄H₉Li in 20 ml Hexan erhalten worden war, wurden 30 g (0.09 Mol) (C₄H₉)₃GeBr tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 12.5 g (39 % d.Th.). Sdp. 222–223°/0.05 mm. n_D²⁰ 1.4880. (Gef.: C, 57.83; H, 10.81; Ge, 29.16; N, 1.84; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 712. C₃₆H₈₁Ge₃N ber.: C, 57.98; H, 10.95; Ge, 29.20; N, 1.88%; Mol.-Gew., 745.8.)

DANK

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. M. SCHMEISSER, danken wir für die Förderung und die Unterstützung dieser Arbeiten sehr herzlich. Dem Fonds der Chemie sind wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. ERNST, Dissertation, Aachen, 1959.
 - 2 A. KÖSTER-PFLUGMACHER UND E. TERMIN, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 554.
 - 3 C. A. KRAUS UND E. A. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1635.
 - 4 F. RÜKENS UND G. J. M. VAN DER KERK, *Organogermanium Chemistry*, Org. Chem. Inst. TNO, Utrecht, 1964.
 - 5 C. A. KRAUS UND C. B. WOOSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 372.
 - 6 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
 - 7 H. BÜRGER, Dissertation, Aachen, 1962.
 - 8 U. WANNAGAT UND H. SCHREINER, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 46.
 - 9 J. GOUBEAU UND J. JIMÉNEZ-BARBERA, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 303 (1960) 217.
 - 10 H. PIETERS UND W. J. BUIS, *Microchem. J.*, 8 (1964) 383.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 349–354