

## Neue Additionsverbindungen von Germaniumtetraiodid mit organischen Basen

Kurze Mitteilung

Nikolaos Klouras und Andreas Galinos\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Patras, Patras, Griechenland

(Eingegangen 11. September 1981. Angenommen 5. Oktober 1981)

### *New Addition Compounds of Germanium Tetraiodide with Organic Bases*

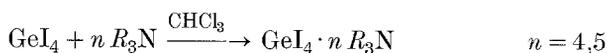
Four new stable addition compounds have been prepared by reaction of germanium tetraiodide with various tertiary amines. It is a case of adducts of 1:4 composition, in contrast to the 1:5 addition compound with triethylamine, which we have also prepared and investigated for comparison. Formation, properties, analytical results, conductometric measurements and spectral data (IR and  $^1\text{H-NMR}$ ) of these adducts are described and discussed in terms of possible structural types and the nature of the bonding.

(*Keywords:* Addition compounds; Germanium tetraiodide; *N,N*-Diethylaniline; *N*-Ethyl-diisopropylamine; 3-Methylpyridine)

### Einleitung

Es ist bekannt, daß das Germaniumtetraiodid mit verschiedenen Aminen stabile Additionsverbindungen bildet<sup>1-4</sup>. Durch Umsetzung von  $\text{GeI}_4$  mit entsprechenden tertiären Aminen konnten wir vier weitere stabile Additionsverbindungen darstellen und  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch charakterisieren. Dabei handelt es sich — im Gegensatz zum schon bekannten Triethylaminaddukt  $[\text{GeI}_4 \cdot 5 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$ , das wir als Vergleichssubstanz auch hergestellt und untersucht haben — um 1:4 Additionsverbindungen.

Die Adduktbildung erfolgt nach folgendem Reaktionschema:



### 1

$\text{R}_3\text{N}$	Additionsverbindung
<i>N,N</i> -Diethylanilin ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ )	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ ( <b>1 a</b> )
<i>N</i> -Methylmorpholin ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ )	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ ( <b>1 b</b> )
<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin ( $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ )	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ ( <b>1 c</b> )
3-Methylpyridin ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ )	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ( <b>1 d</b> )
Triethylamin ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ )	$\text{GeI}_4 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ( <b>1 e</b> )

### Experimentelles

$\text{GeI}_4$  (ultrapure, Fa. Ventron) wurde nicht weiter gereinigt, die Reinigung der Amine erfolgte unmittelbar vor der Verwendung durch Destillation. Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $250 \text{ cm}^{-1}$  an einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer 457 an KBr-Preßlingen vermessen. Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente das Gerät Bruker WP 80. Das als Lösungsmittel genommene  $\text{CDCl}_3$  enthielt ca. 1%  $\text{CHCl}_3$ , welches als Bezugssignal verwendet wurde. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten auf dem *Kofler*-Heizblock. Die Leitfähigkeiten wurden am Gerät Ehrhard-Metzger L 21 gemessen. Das Germanium wurde gravimetrisch als  $\text{GeO}_2$  bestimmt<sup>5</sup>. Das Jod ließ sich durch Rücktitration nach *Volhard* bestimmen. Die C, H, N Analysen wurden an einem Analysenautomaten, Modell 185 C—H—N Analyzer der Firma Hewlett-Packard durchgeführt.

#### Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Additionsverbindungen **1 a—1 e**

Zu 5 mmol (2,9 g)  $\text{GeI}_4$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 25 mmol des entsprechenden Amins in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Nach kurzer Zeit entstand ein, je nach Substanz farbiger, voluminöser

Tabelle 1. Meßdaten für die Additionsverbindungen **1 a—1 e**

Verbindung <sup>a</sup>	Farbe	Zersetzungs- bereich ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Lambda_{\text{M}}^{\text{b}}$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Ausbeute (%)
<b>1 a</b>	graugelb	139—147	40	95
<b>1 b</b>	hellgelb	ab 161	43	93
<b>1 c</b>	weißgelb	ab 160	51	97
<b>1 d</b>	braun	165—173	41	93
<b>1 e</b>	weiß	ab 153	45	98

<sup>a</sup> Alle dargestellten Verbindungen ergaben in der Elementaranalyse korrekte Werte für C, H, N, I und Ge ( $\pm 0,3\%$ ).

<sup>b</sup>  $10^{-3} \text{ M}$  Nitrobenzollösungen bei  $20^{\circ}\text{C}$ .

Niederschlag. Nach einstündigem Rühren bei 20°C wurde die dicke Lösung abgenutscht und der erhaltene Rückstand in Pentan aufgenommen. Das Produkt setzte sich schnell ab und ließ sich leicht filtrieren; es wurde im Vakuumexsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die neuen Addukte stellen luftstabile, nach dem entsprechenden Amin riechende, pulvrige Verbindungen dar. Ausnahmslos zersetzen sie sich ab einer Temperatur von 139°C (je nach Substanz) unter Dunkel-färbung zunehmend (Tab. 1).

In  $\text{CHCl}_3$ , *THF* und Nitrobenzol lösen sie sich alle fünf Verbindungen gut; dagegen sind sie in  $\text{CCl}_4$ , Ether, Pentan und Benzol schwer löslich. In Wasser tritt rasche Zersetzung ein. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind in Tab. 1 angegeben.

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Tabelle 2 zeigt die  $\tau$ -Werte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1a**—**1e**. Wie zu erwarten, treten in den Spektren die Signale der entsprechenden Amine auf. Die Abgabe des freien Elektronenpaares des N-Atoms in der jeweiligen Additionsverbindung bewirkt eine Schwächung der Abschirmung der benachbarten Protonen. Für **1a** z. B. wird offenbar diese Abschirmungsverminderung bei den  $\text{CH}_2$ -Protonen, die dem N-Atom am nächsten stehen, am größten. Daraus erklärt sich die paramagnetische Verschiebung der Signale der Additionsverbindung im Vergleich zum freien *N,N*-Diethylanilin, die bei den  $\text{CH}_2$ -Protonen maximal ist. Ähnliche Überlegungen gelten auch für **1b**—**1e**.

Tabelle 2.  $\tau$ -Werte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a**—**1e**

Nr.	Verbindung	$\tau$ -Werte (ppm)
<b>1a</b>	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$	2,20 (2) m, 2,46 (3) m, 6,40 (4) q, 8,72 (6) t
<b>1b</b>	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	5,85 (4) t, 6,72 (4) t, 7,12 (3) s
<b>1c</b>	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	6,22 (2) s, 6,80 (2) q, [8,42 t, 8,47 d] (15)
<b>1d</b>	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	1,16 (2) d, 2,16 (2) d, 2,60 (3) s
<b>1e</b>	$\text{GeI}_4 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	6,79 (6) q, 8,57 (9) t

s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, S = Septett, m = Multiplett. Die in Klammern gesetzten Zahlen entsprechen den relativen Intensitäten.

#### *IR*-Spektren

Stellvertretend für alle fünf Additionsverbindungen wird das IR-Spektrum von **1a** diskutiert. Im Vergleich zu *N,N*-Diethylanilin<sup>6</sup> sind bei **1a** im Fingerprintbereich einige Banden zu tieferen Frequenzen

verschoben und bei  $875\text{ cm}^{-1}$  taucht eine breite Absorption auf. Stärker auffallend ist das breite, intensive Absorptionsgebiet zwischen  $3\ 100\text{--}2\ 400\text{ cm}^{-1}$ , das protonierte Formen tertiärer Amine kennzeichnet. Die bei  $2\ 500\text{ cm}^{-1}$  mittelstarke Bande ist auch für protonierte tertiäre Amine charakteristisch<sup>7</sup>.

Für den salzartigen Charakter dieser Verbindungen sprechen noch: a) die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und die Schwerlöslichkeit in nichtpolaren Medien, b) die sehr niedrigen Werte, die man bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol ermittelt und c) die im Bereich  $40\text{--}60\text{ Ohm}^{-1}$  liegenden molaren Leitfähigkeiten, welche charakteristisch für 2:1 Elektrolyten sind<sup>8</sup>.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man für die neuen Substanzen annehmen, daß es sich dabei um Komplexverbindungen mit koordiniertem Amin vom Typ  $[\text{GeI}_2 \cdot 4\text{ R}_3\text{N}]\text{I}_2$  handelt. Dieses steht in Einklang mit den Strukturvorstellungen für analoge Additionsverbindungen<sup>9</sup>, wie z. B.  $\text{GeI}_4 \cdot 4\text{ C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ .

Wir danken Herrn Dr. R. Voigtländer von der Technischen Universität Berlin für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

### Literatur

- <sup>1</sup> Karantassis T., Capatos L., Bl. Soc. Chim. **53**, 115 (1933).
- <sup>2</sup> Karantassis T., Capatos L., Compt. rend. **193**, 1187 (1931).
- <sup>3</sup> Johnson W. C., Sidwell A. E., J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1884 (1933).
- <sup>4</sup> Rijkens F., Kerk G. J. M. van der, Investigations in the Field of Organogermanium Chemistry TNO, Utrecht, 1964.
- <sup>5</sup> Vogel A. I., Quantitative Inorganic Analysis, S. 653. London: Longman. 1975.
- <sup>6</sup> The Aldrich Library of Infrared spectra, 2. Aufl. Charles J. Pouchert. 1978.
- <sup>7</sup> Günzler H., Böck H., IR-Spektroskopie, S. 217. Verlag Chemie. 1975.
- <sup>8</sup> Harris C. M., Nyholm R. S., J. Chem. Soc. **1956**, 4375.
- <sup>9</sup> Gogorishvili P. V., Kvezereli E. A., Lebedev V. G., Russian Journal of Inorganic Chemistry (London) **11**, 1755 (1966).