

Neue Additionsverbindungen von Germaniumtetrajodid 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

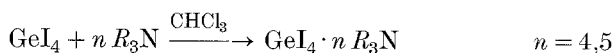
Four new stable addition compounds have been prepared by reaction of germanium tetraiodide with various tertiary amines. It is a case of adducts of 1:4 composition, in contrast to the 1:5 addition compound with triethylamine, which we have also prepared and investigated for comparison. Formation, properties, 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-Ethyldiisopropylamine; 3-Methylpyridine*)

Einleitung

Es ist bekannt, daß das Germaniumtetrajodid mit verschiedenen Aminen stabile Additionsverbindungen bildet¹⁻⁴. Durch Umsetzung von 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 Reaktionsschema:



1

$R_3\text{N}$	Additionsverbindung
<i>N,N</i> -Diethylanilin ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$)	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ (1 a)
<i>N</i> -Methylmorpholin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$)	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ (1 b)
<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$)	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ (1 c)
3-Methylpyridin ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (1 d)
Triethylamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$)	$\text{GeI}_4 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ (1 e)

Experimentelles

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 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} an einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer 457 an KBr-Preßlingen vermessen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente das Gerät Bruker WP 80. Das als Lösungsmittel genommene CDCl_3 enthielt ca. 1% 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 GeO_2 bestimmt⁵. 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) GeI_4 in 50 ml CHCl_3 wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 25 mmol des entsprechenden Amins in 30 ml CHCl_3 getropft. Nach kurzer Zeit entstand ein, je nach Substanz farbiger, voluminöser

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

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

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

^b 10^{-3} M Nitrobenzollösungen bei 20°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 CHCl_3 , *THF* und Nitrobenzol lösen sie sich alle fünf Verbindungen gut; dagegen sind sie in 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 τ -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 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 CH_2 -Protonen maximal ist. Ähnliche Überlegungen gelten auch für **1b**—**1e**.

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

Nr.	Verbindung	τ -Werte (ppm)
1a	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$	2,20 (2) m, 2,46 (3) m, 6,40 (4) q, 8,72 (6) t
1b	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	5,85 (4) t, 6,72 (4) t, 7,12 (3) s
1c	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	6,22 (2) s, 6,80 (2) q, [8,42 t, 8,47 d] (15)
1d	$\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	1,16 (2) d, 2,16 (2) d, 2,60 (3) s
1e	$\text{GeI}_4 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	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*-Diethylanilin⁶ sind bei **1a** im Fingerprintbereich einige Banden zu tieferen Frequenzen

verschoben und bei 875 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 charakteristisch⁷.

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 sind⁸.

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 Additionsverbindungen⁹, 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

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