

## REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN VI\*. DARSTELLUNG UND IR-SPEKTREN VON *B*-(TRIPHENYLGGERMYL)- *B,N*-METHYLBORAZOLEN UND *B*-GERMYL-*B,N*-METHYLBORAZOLEN

EBERHARD AMBERGER UND WOLFGANG STOEGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Februar 1969)

### SUMMARY

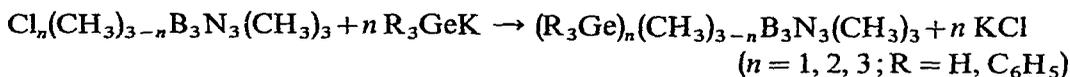
*B*-Chloro-*B,N*-methylborazines  $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  react with triphenylgermylpotassium  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  or germylpotassium  $\text{GeH}_3\text{K}$  giving the corresponding (triphenylgermyl)- and germylborazines  $(\text{R}_3\text{Ge})(\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{R}_3\text{Ge})_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  and  $(\text{R}_3\text{Ge})_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  (with  $\text{R} = \text{H}$  and  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). The infrared spectra show that the  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}$  and  $\text{GeH}_3$  groups at the boron atoms diminish the  $d_\pi-p_\pi$  bonding between the boron and nitrogen atoms in the borazine ring compared with  $\text{H}$  or  $\text{CH}_3$ . The  $d_\pi-p_\pi$  bonding decreases in the following series of *B*-substituents:  $\text{H} \sim \text{CH}_3 > \text{GeH}_3 > \text{Cl} \gg (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge} \gg (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

*B*-Chlor-*B,N*-methylborazole  $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  reagieren mit Triphenylgermylkalium  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  oder Germylkalium  $\text{GeH}_3\text{K}$  unter Bildung der entsprechenden (Triphenylgermyl)- und Germylborazole  $(\text{R}_3\text{Ge})(\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{R}_3\text{Ge})_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{R}_3\text{Ge})_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  (mit  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Die Infrarotspektren zeigen, dass die  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}$ - und  $\text{GeH}_3$ -Gruppen an den Boratomen im Vergleich zu  $\text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  die  $d_\pi-p_\pi$ -Bindungen zwischen den Bor- und Stickstoffatomen des Borazolrings verringern. In der folgenden Reihe von *B*-Substituenten nimmt die  $d_\pi-p_\pi$ -Bindung ab:  $\text{H} \sim \text{CH}_3 > \text{GeH}_3 > \text{Cl} \gg (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge} \gg (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ .

### ERGEBNISSE

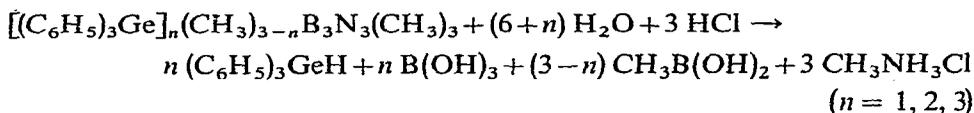
Bei der Umsetzung von *B*-Chlor-*B,N*-Methylborazolen  $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  mit der stöchiometrischen Menge an  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  oder  $\text{GeH}_3\text{K}$  in Tetrahydrofuran oder Monoglyme bilden sich in 76–95proz. Ausbeute die entsprechenden germylierten Borazole:



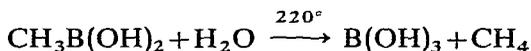
Die drei hellgelben, festen Triphenylgermylverbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}](\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_3\text{B}_3\text{N}_3$

\* V. Mitteilung siehe Ref. 8.

$(\text{CH}_3)_3$  besitzen ausser ihren Schmelzpunkten ( $n=1$ : 98–102°;  $n=2$ : 130–135°;  $n=3$ : 217–220°) praktisch gleiche Eigenschaften. Sie sind in trockenem Zustand bis zu ihren Schmelzpunkten stabil und wenig luftempfindlich. In einer Mischung von Methanol und 2 *N* HCl hydrolysieren sie bei 30 bis 40°, wobei die  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}$ -Gruppen quantitativ in Triphenylgerman  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$  übergeführt werden:



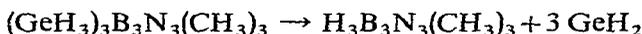
Ähnlich wie bei der Hydrolyse von  $(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  (Ref. 1):



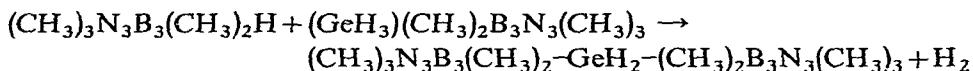
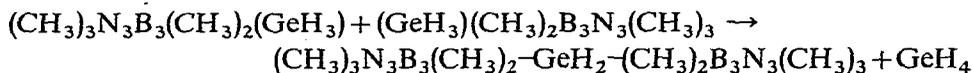
bildet sich bei der Hydrolyse von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  bei 30 bis 40° kein Methan.

Die drei hellgelben, öligen Gernylverbindungen  $(\text{GeH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{GeH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{GeH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  (Schmp. –20 bis –15°) sind thermisch wesentlich weniger beständig als die Triphenylgermylverbindungen. Die Temperaturempfindlichkeit nimmt dabei mit steigender Zahl von Gernylgruppen im Borazol zu. So zersetzt sich die Monogernylverbindung sehr langsam bei 20°, die Digermylverbindung langsam oberhalb –5° und die Trigermylverbindung langsam schon oberhalb –15° unter Bildung von Wasserstoff, Monogerman, Borazolen mit B–H-Bindungen, polymeren Borazolen mit  $\text{GeH}_2$ -Brücken und Polygerman.

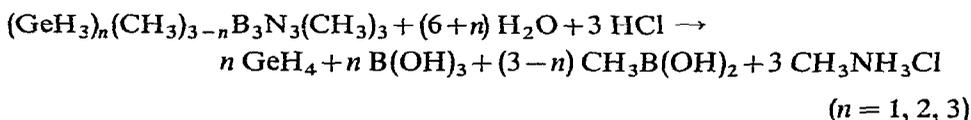
Die (langsame) Bildung von Borazolen mit B–H-Bindungen und von Polygerman, die schon bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist, nimmt mit steigender Zahl von  $\text{GeH}_3$ -Gruppen am Borazolring zu: Durch intramolekulare Hydridwanderung von Wasserstoff der  $\text{GeH}_3$ -Gruppe an die Elektronenlücke des Bors spaltet sich  $\text{GeH}_2$  ab, das anschliessend zu  $(\text{GeH}_2)_x$  polymerisiert, beispielsweise nach:



Weniger gewichtig ist die Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{GeH}_4$  und Borazolen mit  $\text{GeH}_2$ -Brücken. Diese Thermolyseart tritt nur bei höheren Temperaturen (oberhalb 30°) und hauptsächlich bei den weniger stark gernylierten Borazolen auf, beispielsweise:



Die drei Gernylborazole hydrolysieren in einer Mischung von Methanol und 2 *N* HCl bei 20 bis 25°, wobei die  $\text{GeH}_3$ -Gruppen quantitativ in Monogerman  $\text{GeH}_4$  übergeführt werden:



Wie bei der Hydrolyse der Triphenylgermylverbindungen entsteht kein Methan.

### Infrarotspektren

Tabelle 1 enthält die B-N-Valenzschwingungen verschieden *B*-substituierter *N*-Trimethylborazole. Die wiedergegebenen Wellenzahlen zeigen, dass die Stärke der B-N-Bindung von den *B*-Substituenten abhängt. Bei den im Vergleich zum Wasserstoff elektronenschiebenden *+I*-Substituenten am Bor Cl, GeH<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si sinkt der  $\pi$ -Bindungsanteil der B-N-Bindung, die B-N-Bindung wird

TABELLE 1

B-N-VALENZSCHWINGUNGEN DER INFRAROTSPEKTREN VERSCHIEDEN *B*-SUBSTITUIERTER *N*-TRIMETHYLBORAZOLE (cm<sup>-1</sup>)

Compound	X					
	H <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	Cl	GeH <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>b</sup>
X <sub>3</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1406	1405	1393	1399	1368	1339
X <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1408	1405	1410	1399	1395	
			1379	1385	1364	
X(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1408	1405	1412	1403	1403	
			1377	1389	1377	

<sup>a</sup> Ref. 2. <sup>b</sup> Ref. 3.

schwächer. Der *+I*-Effekt ist bei der GeH<sub>3</sub>-Gruppe wegen der leeren 4*d*-Orbitale am Ge gering, in seiner Stärke etwa vergleichbar mit dem des Cl. Die (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge-Gruppe dagegen zeigt wegen der *d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>*-Wechselwirkung der Phenylgruppen einen starken *+I*-Effekt. In noch stärkerem Masse gilt ähnliches von der (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe. Demgemäss sinkt der  $\pi$ -Bindungsanteil der B-N-Bindung in *N*-Trimethylborazolen mit den *B*-Substituenten in folgender Reihenfolge: H ~ CH<sub>3</sub> > GeH<sub>3</sub> > Cl  $\gg$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge  $\gg$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.

Bei den *B*-unsymmetrisch substituierten *N*-Trimethylborazolen X(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und X<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> treten zwei verschiedene B-N-Valenzschwingungen auf. Dies zeigt, dass die  $\pi$ -Elektronen des Borazolrings nicht delokalisiert sind, sondern dass die  $\pi$ -Bindungsanteile der N-B(CH<sub>3</sub>)-Bindung und der N-BX-Bindung sich unterscheiden. Wegen des ähnlichen induktiven Effekts von H und CH<sub>3</sub> [erkennbar an den fast gleichen B-N-Wellenzahlen 1406 und 1405 für H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] tritt allerdings bei den unsymmetrisch CH<sub>3</sub>-substituierten *N*-Trimethylborazolen (CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HB<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nur eine Bande (1405) auf.

### VERSUCHE

Alle Versuche wurden teils in Stickstoffatmosphäre, teils in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt.

#### (1) Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Vorschriften dargestellt.

Monogerman durch Zutropfen einer Lösung aus  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{KBH}_4$  in Wasser zu Eisessig<sup>4</sup>. Hexaphenyldigerman durch Umsetzung von  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ <sup>5</sup>. Triphenylgermylkalium durch Umsetzung von  $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$  und flüssiger K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran<sup>6</sup>. Germylkalium durch Umsetzung von  $\text{GeH}_4$  und flüssiger K/Na-Legierung in Monoglyme<sup>7</sup>.

(2) *B-Triphenylgermyl-B,N-pentamethylborazol*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}](\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$

Zu einer Lösung von 1.758 g (9.5 mMol)  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  in 80 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei 20° 10 mMol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  [dargestellt aus 3.34 g (5.5 mMol)  $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ] in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Hierbei entfärbte sich die rote Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  sofort unter Abscheidung von  $\text{KCl}$ . Nach beendeter Umsetzung wurde Tetrahydrofuran im Hochvakuum bei 20° abdestilliert, auf das trockene Reaktionsprodukt 50 ml Benzol destilliert und unter Luftabschluss filtriert [Rückstand: 0.705 g (9.45 mMol  $\text{KCl}$ )]. Vom Filtrat wurde Benzol abdestilliert, der Rückstand zweimal mit 25 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.70 g (8.17 mMol) hellgelbes, festes  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}](\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  [86% bez. auf  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ] Schmp.: 98–102° unter Zersetzung. (Gef.: C, 58.10; H, 6.79; B, 6.88; N, 9.05; Mol.-Gew., 442.  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{GeN}_3$  ber.: C, 60.90; H, 6.67; B, 7.15; N, 9.26%; Mol.-Gew., 453.6.)

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}](\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  ist in trockenem Zustand wenig luftempfindlich und zersetzt sich beim Schmelzpunkt (98–102°). Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Tetrahydrofuran, Aceton, Benzol und Toluol. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist sie schwerlöslich. In einer Mischung aus Methanol und 2 N  $\text{HCl}$  hydrolysiert sie bei 30 bis 40° quantitativ unter Bildung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_2$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ . Infrarotbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 w, 3012 w, 2959 m, 2857 (sh), 1953 vw, 1898 ww, 1880 vw, 1815 vw, 1774 vw, 1661 (sh), 1637 w, 1585 w, 1479 (sh), 1464 (sh), 1447 s, 1431 s, 1403 vs, 1377 vs, 1328 m, 1314 m, 1277 m, 1261 w, 1186 w, 1153 w, 1115 (sh), 1103 m, 1093 m, 1085 s, 1076 (sh), 1025 m, 1009 vw, 997 m.

(3) *B-Bis(triphenylgermyl)-B,N-tetramethylborazol*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$

Wie nach Versuch (2) wurden 0.925 g (4.5 mMol)  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und 10 mMol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  umgesetzt. Der in Benzol unlösliche Rückstand enthielt 0.664 g (8.9 mMol)  $\text{KCl}$  (99%). Aus dem Filtrat liessen sich in 85proz. [bez. auf  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ] Ausbeute 2.84 g (3.83 mMol) hellgelbes, festes  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  gewinnen. (Gef.: C, 64.05; H, 5.68; B, 4.63; N, 5.27; Mol.-Gew., 734.  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{Ge}_2\text{N}_3$  ber.: C, 64.71; H, 5.70; B, 4.37; N, 5.66%; Mol.-Gew., 742.4.)

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2(\text{CH}_3)\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ , Schmp. 130 bis 135° unter Zersetzung, besitzt dieselben Eigenschaften wie  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}](\text{CH}_3)_2\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ . Infrarotbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 w, 3012 w, 2950 m, 2857 (sh), 1953 vw, 1898 vw, 1873 vw, 1815 vw, 1764 vw, 1661 (sh), 1637 w, 1585 w, 1484 s, 1462 (sh), 1448 s, 1431 s, 1399 (sh), 1395 vs, 1364 vs, 1261 m, 1186 w, 1155 w, 1111 w, 1085 s, 1065 m, 1026 m, 998 m, 989 w, 964 (sh), 952 w, 914 w, 880 m.

(4) *B-Tris(triphenylgermyl)-N-trimethylborazol*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$

Wie nach Versuch (2) wurden 1.356 g (6.0 mMol)  $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  in 50 ml Tetrahydrofuran und 20 mMol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  [dargestellt aus 6.68 g (11 mMol)  $\text{Ge}_2$ -

$(C_6H_5)_6]$  in 120 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Der in Benzol unlösliche Rückstand enthielt 1.335 g (17.9 mMol) KCl (100%). Aus dem Filtrat liessen sich in 85proz. [bez. auf  $Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$ ] Ausbeute 5.26 g (5.10 mMol) hellgelbes  $[(C_6H_5)_3Ge]_3-B_3N_3(CH_3)_3$  gewinnen. (Gef.: C, 66.38; H, 5.28; B, 3.15; N, 4.07; Mol.-Gew., 997.  $C_{57}H_{54}B_3Ge_3N_3$  ber.: C, 66.36; H, 5.39; B, 3.28; N, 3.73%; Mol.-Gew., 1031.)

$[(C_6H_5)_3Ge]_3B_3N_3(CH_3)_3$ , Schmp. 217 bis  $220^\circ$  unter Zersetzung, besitzt dieselben Eigenschaften wie  $[(C_6H_5)_3Ge](CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$ . Infrarotbanden ( $cm^{-1}$ ): 3058 w, 3021 w, 2959 m, 2857 (sh), 1965 vw, 1894 vw, 1876 vw, 1821 vw, 1776 vw, 1661 (sh), 1639 w, 1585 w, 1484 s, 1460 s, 1443 (sh), 1433 s, 1381 (sh), 1368 vs, 1307 (sh), 1261 vs, 1186 w, 1155 w, 1086 m, 1067 m, 1040 w, 1025 m, 998 m, 968 w, 960 (sh), 954 m, 912 w, 851 w.

(5) *B-Germyl-B,N-pentamethylborazol*,  $(GeH_3)(CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$

Zu einer auf  $-10^\circ$  gekühlten Lösung von 5.368 g (29 mMol)  $Cl(CH_3)_2B_3N_3-(CH_3)_3$  in 40 ml Monoglyme und 20 ml Tetrahydrofuran (in reinem Monoglyme lösen sich *B*-Chlor-borazole schlecht) wurde unter Rühren etwa 30 mMol  $GeH_3K$  [dargestellt aus 672 ml NTP (30 mMol)  $GeH_4$  und  $K/Na$ ] in 50 ml Monoglyme getropft. Dabei bildete sich sofort festes KCl neben wenig  $GeH_4$  und eine sehr kleine Menge  $H_2$ . Nach beendeter Umsetzung wurde auf  $-196^\circ$  gekühlt und  $H_2$  abgepumpt.

*Fraktionierung.* Reaktionsgefäss,  $-25^\circ$  [Rückstand: KCl, nicht flüchtige Reaktionsprodukte,  $(GeH_3)(CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$ ]; Falle 1  $-196^\circ$  [Monoglyme, THF, 15.7 ml NTP (0.7 mMol)  $GeH_4$ ].

Der Rückstand der Fraktionierung wurde bei  $-15^\circ$  in 80 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Rückstand: polymere Produkte und 2.073 g (27.8 mMol) KCl (96%). Vom Filtrat wurde bei  $-20^\circ$  Toluol abdestilliert und von dem hellgelben Öl bei  $-10^\circ$  flüchtiges Nebenprodukt abgepumpt. Ausbeute: 5.42 g  $(GeH_3)(CH_3)_2-B_3N_3(CH_3)_3$  [80%, bez. auf  $Cl(CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$ ]. (Gef.: C, 27.06; H, 7.84; B, 14.56; Ge, 30.84; N, 18.73;  $C_5H_{18}B_3GeN_3$  ber.: C, 26.66; H, 8.05; B, 14.41; Ge, 32.23; N, 18.65%.)

$(GeH_3)(CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$ , Smp.  $-20$  bis  $-15^\circ$ , zersetzt sich oberhalb  $20^\circ$  sehr langsam unter Bildung von  $H_2$ ,  $GeH_4$ ,  $H(CH_3)_2B_3N_3(CH_3)_3$  und Polymeren. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich und wird von trockener Luft langsam oxydiert. Sie löst sich in Tetrahydrofuran, Monoglyme, Benzol und Toluol leicht, in *n*-Pentan schwer. Infrarotbanden ( $cm^{-1}$ ): 2950 s, 2833 m, 2045 vs, 1473 (sh), 1447 vs, 1403 vs, 1389 s, 1277 (sh), 1269 s, 1248 (sh), 1198 w, 1134 m, 1103 s, 1079 s, 1011 m, 1001 w-m, 893 (sh), 887 s, 818 vs, 761 vw.

(6) *B-Digermyl-B,N-tetramethylborazol*,  $(GeH_3)_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$

Wie nach Versuch (5) wurden 2.878 g (14 mMol)  $Cl_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$  und 30 mMol  $GeH_3K$  bei  $-15^\circ$  umgesetzt. Der in Toluol unlösliche Rückstand enthielt 2.020 g (27.1 mMol) KCl (97%). Ausser 24.6 ml NTP (1.1 mMol)  $GeH_4$  bildete sich 3.235 g des hellgelben, öligen  $(GeH_3)_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$  [Ausbeute 76% bezogen auf  $Cl_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$ ]. (Gef.: C, 17.19; H, 6.01; B, 11.5; Ge, 48.90; N, 14.75.  $C_4H_{18}B_3Ge_2N_3$  ber.: C, 16.81; H, 6.34; B, 11.35; Ge, 50.79; N, 14.70%.)

$(GeH_3)_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$ , Smp.  $-20$  bis  $-15^\circ$ , zersetzt sich oberhalb  $-5^\circ$  sehr langsam, bei  $20^\circ$  rascher unter Bildung von  $H_2$ ,  $GeH_4$ ,  $H_2(CH_3)B_3N_3(CH_3)_3$

und Polymeren. Die Verbindung ist hydrolyse- und luftempfindlich. Sie löst sich in Tetrahydrofuran, Monoglyme, Benzol und Toluol leicht, in n-Pentan schwer.

Infrarotbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 s, 2841 m, 2481 vw, 2045 vs, 1473 (sh), 1448 vs, 1399 vs, 1385 vs, 1379 (sh), 1372 (sh), 1269 m, 1193 w, 1138 (sh), 1111 s, 1082 s, 1015 w, 992 m-w, 880 m, 816 vs, 794 s, 739 w, 683 m.

(7) *B-Trigermyl-N-trimethylborazol*,  $(\text{GeH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$

Wie nach Versuch (5) wurden 3.163 g (14 mMol)  $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und 45 mMol  $\text{GeH}_3\text{K}$  [dargestellt aus 1008 ml NTP (45 mMol)  $\text{GeH}_4$  und  $\text{K/Na}$ ] bei  $-20^\circ$  umgesetzt. Der in Toluol unlösliche Rückstand enthielt neben polymeren Produkten 3.086 g (41.4 mMol)  $\text{KCl}$  (99%). Ausser 11.2 ml NTP (0.5 mMol)  $\text{H}_2$  und 51.5 ml (2.3 mMol)  $\text{GeH}_4$  bildeten sich 3.312 g des hellgelben öligen  $(\text{GeH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  (Ausbeute: 95%). (Gef.: C, 10.97; H, 5.15; B, 11.95; Ge, 61.36; N, 12.19.  $\text{C}_3\text{H}_{18}\text{B}_3\text{Ge}_3\text{N}_3$  ber.: C, 10.40; H, 5.24; B, 11.75; Ge, 62.87; N, 12.13%.)

Bei der Hydrolyse in 2 N  $\text{HCl}$  bildeten 1.9273 g des Öls [5.563 mMol  $(\text{GeH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ ] 365.12 ml NTP (16.3 mMol)  $\text{GeH}_4$  (ber. 16.7 mMol). Einge geringe Menge an  $\text{H}_2$ , das sich bei der Hydrolyse bildete, deutet auf eine geringfügige Verunreinigung an  $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  hin.

$(\text{GeH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ , Smp.  $-20$  bis  $-15^\circ$ , zersetzt sich oberhalb  $-15^\circ$  sehr langsam, bei  $20^\circ$ , unter Lichteinwirkung und in Lösung etwas rascher unter Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$  und Polymeren. Die Verbindung ist sehr hydrolyse- und luftempfindlich. Mit ihr getränkte organische Substanzen, wie Zellstoff und Watte entzünden sich an der Luft sofort. Die Verbindung löst sich in Tetrahydrofuran, Monoglyme, Benzol und Toluol. Infrarotbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2959 s, 2865 m, 2488 w-m, 2058 vs, 1473 s, 1457 vs, 1406 (sh), 1399 vs, 1280 w, 1258 w, 1115 (sh), 1083 m, 1021 w, 1001 w, 975 vw, 963 m, 927 w, 891 m, 877 m-s, 847 s, 816 vs, 794 m, 786 s, 777 s, 763 m, 737 w.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E. WIBERG UND K. HERTWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 225 (1947) 141.
  - 2 R. I. WAGNER UND J. L. BRADFORD, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 93.
  - 3 D. SEYFERTH UND H. P. KÖGLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 99.
  - 4 W. L. JOLLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 335.
  - 5 O. H. JOHNSON UND D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
  - 6 E. WIBERG, E. AMBERGER UND H. CAMBENSI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 164.
  - 7 E. AMBERGER UND E. MÜHLHOFER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 55.
  - 8 E. AMBERGER, R. RÖMER UND A. LAYER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 417.
- J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 287-292