

Notizen / Notes

Beiträge zur Chemie des Bors, 211^[1]

Zum Aufbau von Bor-Germanium-Bindungen mit Dimethylgermylen

Erwin P. Mayer, Heinrich Nöth*, Winfried Rattay^[+] und Ulrich Wietelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 27. September 1991

Key Words: 1,3,2-Benzodioxaborole, (2-dimethylgermyl)- / (Chloro-hexamethyltrigermethyl)tetramethylpiperidino-borane / 1,2,3,4-Trigermaborolane derivatives

Contributions to the Chemistry of Boron, 211^[1]. – On the Formation of Boron-Germanium Bonds with Dimethylgermylene

2-(Dimethylgermyl)-1,3,2-benzodioxaborole (**3**) is formed by insertion of dimethylgermylene into the BH bond of catecholborane (**2**). According to the same principle, the trigermaborane **5** is obtained by insertion of three Me_2Ge units into the

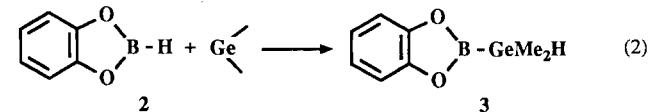
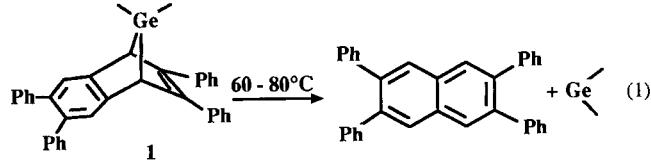
BCl bond of chloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**4**). Me_2Ge reacts with 9-fluorenylidene(tetramethylpiperidino)-borane **8** to yield the trigermaborolane **10**, which is characterized by an X-ray structure analysis.

Im Gegensatz zu der vielseitigen und variationsreichen Chemie der Organoborane^[2] ist die Chemie des Bors mit direkten Bindungen zu den übrigen Elementen der 4. Hauptgruppe noch wenig untersucht. So sind nur wenige Silylboratione und Silylborate bekannt^[3,4]. In verstärktem Maße trifft dies auch auf Stannylboratione^[5] zu. Unbekannt sind bisher noch Plumbylboratione. Die ersten Molekülverbindungen mit direkten Bor-Germanium-Bindungen beschrieben Amberger und Stoeger mit GeH_3 - und GePh_3 -substituierten Borazinen^[6]. Später wies Schwerthöffer die Bildung von Bis(dimethylamino)(trimethylgermyl)boran bei der Enthalogenierung eines Gemisches von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und Me_3GeCl nach^[7]. Keine dieser Bor-Germanium-Verbindungen ist strukturell ausreichend charakterisiert.

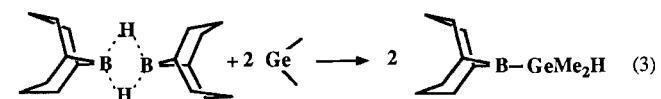
Die beste bisher bekannte Methode zum Aufbau der Germanium-Bor-Bindung besteht in der Umsetzung von Bor-Halogeniden mit LiGeH_3 oder LiGePh_3 ^[8]. Als weniger erfolgreich erwies sich die Coenthalogenierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und Me_3GeCl mit Na/K-Legierung^[7]. Sie erbrachte nur ca. 1–3% $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbares $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{GeMe}_3$. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Umsetzung der Germyllithium-Verbindungen zu Germylboranen nur bei elektronenreichen Borhalogeniden erfolgreich ist und in dieser Hinsicht analogen Umsetzungen von LiSiMe_3 ^[3b–d] gleicht. Die Reaktion von BH_3 in THF mit LiGeMe_3 führt nicht zu Germylboranen, sondern bleibt auf der Boranat-Stufe $\text{Li}[\text{Me}_3\text{GeBH}_3]$ stehen^[8]. Da Carbene sich in die B–C- und B–Halogen-Bindung einschieben und so die Modifizierung oder den Aufbau einer BC-Bindung bewirken^[9], untersuchten wir einige Reaktionen von Germylenen mit Bor-Verbindungen.

Germylene R_2Ge liegen in einem Singulett-Grundzustand vor^[10]. Germyl-Einschiebungen folgen entweder einer konzertierten Reaktion^[11] oder, wie mit Benzylhalogeniden gezeigt, einem radikalischen Mechanismus^[12]. Eine Übertragung dieses Reaktionstyps auf geeignete Bor-Verbindungen erschien daher zum Aufbau von Bor-Germanium-Bindungen aussichtsreich. Als Dimethylgermylen-

Quelle verwendeten wir das von Neumann et al.^[13] beschriebene Derivat **1** eines 7-Germanorbornadiens. Dieses setzt gemäß Gl. (1) bei 60–80°C Me_2Ge frei.



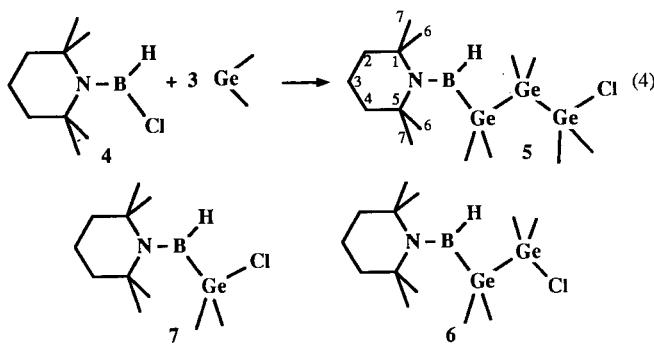
Die Umsetzung von **1** mit 1,3,2-Benzodioxaborol (**2**) bei 70°C in Toluol liefert in guter Ausbeute nach Gl. (2) 2-(Dimethylgermyl)-1,3,2-benzodioxaborol (**3**), von dem sich unumgesetztes **2** nicht vollständig abtrennen ließ^[14]. Im Gegensatz dazu fand unter gleichen Reaktionsbedingungen keine Einschiebung der Me_2Ge -Einheit in die BH-Bindungen von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan gemäß Gl. (3) statt. Offenbar ist Me_2Ge eine zu schwache Base, um die Wasserstoffbrückenbindungen von 9-BBN öffnen zu können. Die Umsetzung von monomerem (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)boran^[15] mit Me_2Ge lieferte ein destillativ nicht austrennbares Produktgemisch.



Als weiteren Vertreter eines monomeren Borans wählten wir Chlor(tetramethylpiperidino)boran (**4**). Es setzt sich mit GeMe_2 nicht im Molverhältnis 1:1, sondern im Molverhältnis 1:3 um. Die Einschiebung der Germylen-Einheiten erfolgt dabei spezifisch in die

^[+] Röntgenstrukturanalyse.

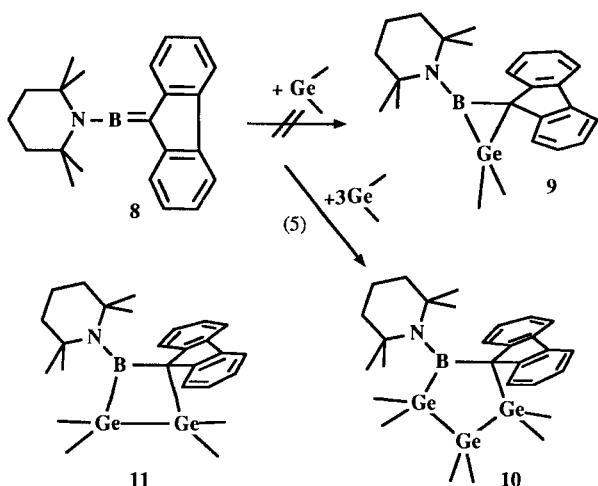
BCl-Bindung bzw. in die gebildete GeB- bzw. GeCl-Bindung zum Trigermylboran **5**. Diese viskose, lufotempsfindliche und destillierbare Flüssigkeit wurde in 55proz. Ausbeute isoliert.



Aus der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion (4) ergaben sich keine sicheren Informationen über mögliche Zwischenstufen wie das Monogermylboran **6** bzw. Digermylboran **7**. Offenbar reagieren diese rascher mit GeMe_2 als **4**. Analoges Befunde kennt man von Umsetzungen der Halogenide Me_2GeBr_2 ^[16] und Me_2SnCl ^[17] mit GeMe_2 , die ebenfalls zu oligomeren Insertionsprodukten führen ohne Hinweise auf eine Monogermylieierung.

Keine Insertion in die Bor-Halogen-Bindung fanden wir bei Umsetzungen von Me_2Ge mit tmpBCl_2 und tmpBF_2 ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidino). Während für das Ausbleiben der Germylieierung von tmpBCl_2 sterische Gründe verantwortlich sein können, trifft dieses Argument für tmpBF_2 wohl nicht mehr zu. Allerdings ist tmpBF_2 eine schwächer Lewis-Säure als tmpBCl_2 , weshalb offenbar beide Faktoren Einfluß auf Erfolg oder Ausbleiben der Germylein-Einschiebung nehmen.

Als Möglichkeit zum Aufbau der Germanium-Bor-Bindung untersuchten wir auch [1 + 2]-Cycloadditionsreaktionen von Me_2Ge mit $\text{tmp}-\text{B} \equiv \text{N}-\text{CMe}_3$ ^[18] und $\text{tmp}-\text{B}=\text{CR}_2$ ^[19]. Während sich ersteres mit Me_2Ge nicht umsetzte, reagierte letzteres zwar nicht unter Bildung des Dreirings **9**, sondern nach Gl. (5) zum Trigermaborolan **10**. Wiederum dienen also drei Me_2Ge -Einheiten zur Erzeugung eines stabilen Systems. **10** ließ sich vom ebenfalls gebildeten Tetraphenylnaphthalin nur verlustreich abtrennen, obgleich NMR-spektroskopisch eine nahezu quantitative Ringbildung angezeigt wurde. Dieses Ergebnis legt nahe, daß der GeBC-Dreiring **9** und der Vierring **11** reaktiver gegenüber Me_2Ge sind als das Fluorenylidienboran **8**, oder daß zunächst GeMe_2 zu einem Trimeren zusammentritt, das dann mit **8** zum Fünfring **10** reagiert.



E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann

Kernresonanzspektren

Die Germylieierung des Benzodioxaborols **2** führt im Vergleich zum *B*-Methylderivat^[20,21] zu einem Abschirmungsverlust von 2 ppm am Bor-Kern. Dieser geringe, aber deutliche Effekt dürfte auf den induktiven Effekt des Germanium-Atoms zurückgehen, der die BO-Bindung schwächt. Gleichartiges gilt für den Übergang von tmpB(H)Cl (**4**) zu **5**^[22]. $\Delta^{11}\text{B}$ beträgt hier 8 ppm. Der stärkere Abschirmungsverlust dürfte auch darauf zurückzuführen sein, daß die Trigermylgruppe aus sterischen Gründen eine stärkere Verdrillung der tmp-Gruppe relativ zur B(H)NGe -Ebene bewirkt und damit zu einer Schwächung der BN- π -Bindung führt. Nach den ^{13}C -NMR-Spektren ist die Rotation um die BN-Bindung in **5** bei Raumtemperatur behindert, da jeweils Signalpaare für die Atome C-1,5, C-2,4 und C-7,8 beobachtbar sind. Dies erlaubt allerdings keine Aussage über die vorliegende Konformation. Die erhebliche Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals schärft bei Protonenentkopplung erheblich auf (von 315 nach 210 Hz) und belegt damit das Vorliegen einer BH-Bindung, die im IR-Spektrum zu einer Bande bei 2458 cm^{-1} (mit ^{10}B -Schulter bei 2485 cm^{-1}) Anlaß gibt. Je drei ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale für Ge-ständige Methylgruppen stützen den Strukturvorschlag weiter, wobei die bei tiefstem Feld liegenden Resonanzen der GeMe_2Cl -Gruppe zugeordnet werden.

Im Gegensatz zu **5** ist der Heterocyclus **10** erstaunlich stabil. Im Massenspektrum stellt das Molekül-Ion zugleich den Basispeak. Die Fragmentierung setzt unter Cycloreversion, d.h. Abspaltung des Amino-fluorenylidien-borans $\text{tmp}-\text{B}=\text{CR}_2$ ein, wobei die Masse von $\text{Ge}_3\text{Me}_6^{+}$ mit 89proz. Häufigkeit auftritt.

Das ^{11}B -NMR-Signal von **10** liegt bei $\delta = 64.6$. Der Bor-Kern ist damit deutlich schlechter abgeschirmt als in cyclischen Amino-diorganylboranen, z. B. $\text{C}_4\text{H}_8\text{BNMe}_2$ ^[23]. Dies läßt darauf schließen, daß die tmp-Gruppe erheblich gegen die Ringebene verdrillt ist. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind stark temperaturabhängig. Bei $+56^\circ\text{C}$ liegt freie Rotation um die BN-Bindung vor. Diese Rotation friert zwischen -10 und -30°C ein. Bei -72°C weist das ^1H -NMR-Spektrum neun Methysignale auf. Bei starrer Ringkonformation müßten jedoch insgesamt zehn Signale beobachtbar sein; ein Signal-Paar ist also zufällig entartet. Von den Methylprotonen-Signalen liegen drei bei hohem Feld. Wir ordnen sie Methylgruppen zu, die im Bereich des diamagnetischen Ringstroms der Fluorenylgruppe liegen.

Analoges beobachten wir für die ^{13}C -Resonanz der Fluorenylgruppe: bei hoher Temperatur werden sechs Signale (ohne das Borständige C-Atom) gefunden, in der Kälte hingegen acht statt zwölf. Alle acht Signale sind ziemlich breit, so daß zu vermuten ist, daß wegen sehr ähnlicher δ -Werte einige Signale der nichtäquivalenten 12 C-Atome so nahe beieinander liegen, daß sie nicht aufgelöst werden. Ferner findet man vier Methysignale für die tmp-Gruppe, und schließlich beobachtet man für die drei Me_2Ge -Einheiten bei 56°C drei, in der Kälte jedoch fünf ^{13}C -NMR-Signale. Hieraus folgt, daß das Ge_3CB -Fünfringsystem nicht planar sein kann, und daß sich mit steigender Temperatur die Ringkonformation ändert. Ringinversion und die Rotation um die BN-Bindung setzen bei etwa -20°C ein.

Molekülstruktur

Zur Ermittlung der Ringkonformation und zur experimentellen Erfassung der bisher unbekannten BGe-Bindungslänge diente eine Röntgenstrukturanalyse der aus Hexan in Plättchen anfallenden, monoklin kristallisierenden Verbindung **10**. Das Ergebnis ist in Abb. 1 dargestellt.

Der Ge_3CB -Fünfring liegt danach in einer Briefumschlag-Konformation vor, in der das Ge1-Atom die Spitze bildet. Die beiden Germanium-Germanium-Bindungen unterscheiden sich signifikant

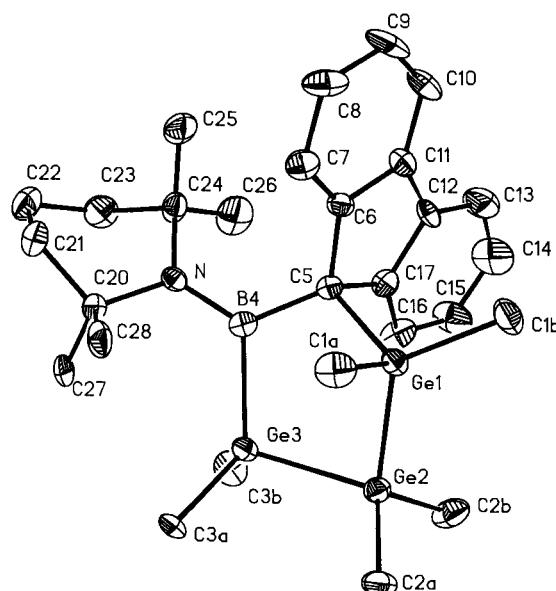


Abb. 1. ORTEP-Plot eines **10**-Moleküls im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 30proz. Wahrscheinlichkeit. *Ausgewählte Bindungslängen [Å]:* Ge1–Ge2 2.402(2), Ge2–Ge3 2.435(2), Ge1–C5 2.076(9), Ge3–B4 2.165(10), B4–C5 1.615(15), B4–N 1.424(14), Ge1–C1a 1.968(13), Ge1–C1b 1.967(11), Ge2–C2a 1.975(10), Ge2–C2b 1.940(14), Ge3–C3a 1.970(10), Ge3–C3b 1.991(12), N–C20 1.518(14), N–C24 1.554(13). — *Ausgewählte Bindungswinkel [°]:* Ge1–Ge2–Ge3 89.4(1), Ge2–Ge3–B4 103.5(3), Ge3–Ge4–C5 112.9(7), B4–C5–Ge1 108.0(6), C5–Ge1–Ge2 102.7(2), Ge3–B4–N 122.7(7), C5–B4–N 124.2(8), B4–N–C20 119.3(8), B4–N–C24 123.6(9), C20–N–C24 116.9(8), C1a–Ge1–C1b 109.1(5), C2a–Ge2–C2b 108.3(5), C3a–Ge3–C3b 105.2(5). — *Ausgewählte Torsionswinkel [°]:* Ge1–Ge2–Ge–B4 16.2, Ge2–Ge3–B4–C5 13.0, Ge2–Ge3–B–N 172.7, Ge3–B4–C5 52.4, C5–Ge1–Ge2–Ge3 –35.5, C5–B4–N–C16 –144.2, C5–B4–N–C20 –144.2

voneinander: die längere Bindung ist dem Bor-Atom benachbart, so daß ein induktiver Effekt die Einfachbindungslänge beeinflussen sollte, wie es die Stevenson-Schomaker-Regel nahelegt. Während der Ringinnenswinkel am Atom Ge2 nur 89.4° beträgt, weichen die an den beiden anderen Ge-Atomen weniger vom Tetraederwinkel ab. Der größte Ringinnenswinkel wird mit 112.9° am planar koordinierten B-Atom beobachtet. Wie erwartet ist die GeB-Bindung länger als die GeC-Bindung im Ring. Verglichen mit den GeC-Bindungen zu den Methylgruppen, die im Rahmen der Standardabweichungen als gleich betrachtet werden dürfen, ist die GeC-Bindung im Ring deutlich länger. Dies gilt auch für die BC-Bindung, die mit 1.615(15) Å für eine $B(sp^2)C(sp^3)$ -Bindung ebenfalls als lang zu bezeichnen ist. Die Differenz der beiden Bindungsabstände entspricht aber der Differenz der Kovalenzradien von Bor und Kohlenstoff. Der BC-Abstand legt somit eine schwache Bindung nahe, wie sie auch bei den Fluorenylboranen ($f_1 = 9$ -Fluorenyl-Gruppe) $\text{tmpB}(\text{H})\text{f}_1$ [1.589(3) Å]^[24] und $\text{f}_1(\text{Me}_2\text{N})\text{B} - \text{B}(\text{NM}_2)\text{f}_1$ [1.618(3) Å]^[25] angetroffen wird. Daß die BC-Bindung in Fluorenylboranen aber nicht notwendigerweise immer lang ist, zeigen die BC-Abstände von 1.567(6) bzw. 1.577(5) Å in f_2BCl ^[26].

Die aus den NMR-Daten gefolgte Verdrillung τ der Tetramethylpiperidino-Gruppe gegen die C5–B–Ge3-Ebene wird durch die Struktur im festen Zustand bestätigt; τ beträgt 36°. Verdrillungen in dieser Größenordnung findet man bei zahlreichen Aminoboranen^[27]; die für ein Monoaminoboran relativ lange BN-Bindung steht mit dieser Verdrillung, d.h. Schwächung der BN- π -Bindung, im Einklang. Ungewöhnlich ist jedoch die Konformation der Tetramethylpiperidino-Gruppe. Üblicherweise tritt diese bei Tetra-

methylpiperidinoboranen in der Halbsesselkonformation auf^[28]. In **10** liegt der seltene Fall der Twist-Konformation vor. Sowohl diese wie die Fünfringkonformation lassen dynamische Prozesse in Lösung erwarten, bestätigt durch die NMR-Resultate.

Die hier vorgestellten Germyleborane legen nahe, daß stabile Germyle-Verbindungen auch von elektronisch weniger gesättigten Boranen dargestellt werden können. Hiermit befassen sich weitere Untersuchungen.

Dank gebührt dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten. Ferner danken wir Frau *D. Ewald* für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und Frau Dipl.-Chem. *M. Thomann* für abschließende Rechnungen zu der Röntgenstrukturbestimmung.

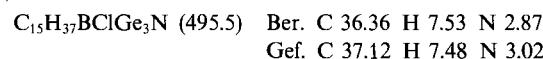
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon- oder Stickstoff-Gas und unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Nach Literaturvorschriften erhielten wir Catecholboran (**2**)^[29], Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran^[15] sowie 9-Fluorenylid(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran^[19]. Dimethylgermylen wurde nach Lit.^[13] erzeugt. Alle übrigen Verbindungen und Lösemittel waren Handelsprodukte, die vor Gebrauch gereinigt und getrocknet wurden. — NMR: C_6D_6 -Lösungen (so nicht anders erwähnt), Jeol FX90, Bruker AP 200; Standards iTMS, eBF_3 –OEt₂. — MS: Varian CH7. — Röntgenstrukturanalyse: Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung, Datenauswertung mit dem SHELXTL-PLUS Programmsystem, Version 4.1.

(2-(Dimethylgermyl)-1,3,2-benzodioxaborol) (3): 1.0 g des Germanorbornadiens **1** (2.1 mmol), 1.3 ml Catecholboran (**2**) (10 mmol) und 10 ml Toluol wurden 15 h bei 70°C gehalten. Nach Entfernen aller Flüchtigen bei 20°C/0.1 Torr wurde der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan digeriert und nach Abkühlen der Lösung auf –15°C das ausgefallene Tetraphenylnaphthalin (1.4 g, 82%) abfiltriert. Von der Lösung wurde das Hexan i. Vak. verflüchtigt. Die Destillation des Rückstands lieferte 0.3 g **3** (\approx 60%) als sehr lufempfindliches Öl, Sdp. 80–90°C/10^{–3} Torr, das gemäß NMR-Spektren etwa 10 Mol-% Catecholboran enthielt. — $\delta^{1}\text{H}$: 7.1–6.7 (m, 4H), 3.85 (m, 1H, GeH), 0.37 [d, 6H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.2$ Hz, CH_3]. — $\delta^{11}\text{B}$: 37.3 ($h_{1/2} = 150$ Hz). — $\delta^{13}\text{C}$: 148.6 (s, *i*-C_{ar}), 123.1 (d von d, *o*-C_{ar}), 112.8 (d von t, *m*-C_{ar}), –7.13 [q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 127.5$ Hz, GeC].



(3-Chlor-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrigermethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran) (5): 5.00 g des Germanorbornadiens **1** (10.3 mmol) und 2.44 g $\text{tmpB}(\text{H})\text{Cl}$ (**4**) (13 mmol) wurden in 100 ml Toluol 24 h bei 70°C erhitzt. Laut NMR-Kontrolle hatte in dieser Zeit **1** abgegoren. Der nach Entfernen aller Flüchtigen i. Vak. verbleibende Rückstand wurde 2 h mit 50 ml Hexan gerührt. Nach Abkühlen der erhaltenen Lösung auf –15°C ließen sich 3.8 g Tetraphenylnaphthalin (94%) abtrennen. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats führte im Siedebereich 120–140°C Ölbad/5 · 10^{–3} Torr zu 930 mg **5** (55%). — $\delta^{1}\text{H}$: 1.40 (breit, 6H, CH_2), 1.24 (s, 12H, CH_3 an tmp), 0.76, 0.53, 0.52 (drei s, je 6H, GeMe₂), 5.94 (s im ^{11}B -entkoppelten NMR-Spektrum, 1H, BH). — $\delta^{11}\text{B}$: 48.1 ($h_{1/2} = 315$ Hz, ^1H -entkoppelt: 210 Hz). — $\delta^{13}\text{C}$: 58.20, 56.34 (C-1,5), 38.39, 37.92 (C-2,4), 35.53, 34.88 (C-6,7), 15.92 (C-3), 6.15, –1.54, –4.46 (GeC).



1',1',2',2',3',3'-Hexamethyl-4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,5'[1,2,3,4]trigermaborolan] (10): Eine Mischung von 1.49 g des Fluorenylidborans **8** (4.70 mmol) und 2.42 g des Ger-

manorbornadien **1** (4.99 mmol) wurden 48 h in 80 ml Toluol bei 60°C erhitzt. Anschließendes Entfernen alles Flüchtigen von der schwach gelb gefärbten Lösung i. Vak. führte zu einem gelb gefärbten Rückstand, der mit 80 ml Hexan digeriert wurde. Nach Abkühlen der erhaltenen Lösung auf -15°C ließen sich 2.19 g Tetraphenylnaphthalin (92%) abtrennen. Aus dem auf ca. 15 ml eingengten Filtrat fielen nach erneutem Abkühlen auf -15°C 0.45 g (43%, bezogen auf **1**) gelbstichige Kristalle von **10** aus, Schmp. 148–150°C. Einengen der Mutterlauge führte zu einem bräunlich gefärbten Öl, dessen Lösung ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch neben Tetraphenylnaphthalin hauptsächlich noch Signale von **10** zeigte. — NMR (27°C in CDCl₃): δ¹H: 7.9–7.2 (m, 8H, Aromat), 1.5 (breit, 6H, CH₂), 0.84 (s, breit, 12H, Me an tmp), 0.68, 0.47, -0.47 (s je 6H, GeMe₂). — δ¹¹B: 64.6 (*h*_{1/2} = 395 Hz). — δ¹³C: 150.22, 137.78, 125.16, 124.32, 123.08, 119.55 (fl-Gruppe), 57.88 (C-1,5), 36.97 (C-2,4), 33 (breit, C-6,7), 14.87 (C-3), 1.21, -3.04, -3.82 (GeMe₂). Bei -72°C: δ¹³C: 150.70, 149.21, 137.19, 136.97, 125.19, 124.62, 122.43, 119.39 (Aromat), 57.74, 57.28 (C-1,5), 39.70, 37.62 (C-2,4), 35.91, 34.69, 27.32, 26.92 (C-6,7), 14.35 (C-3), 3.90, -1.87, -1.96, -2.82, -4.8 (GeMe₂ im Verhältnis 1:1:1:1:2).

C₂₈H₄₄BGe₃N (623.25) Ber. C 53.96 H 7.12 N 2.25
Gef. C 55.42 H 7.24 N 2.20
Molmasse 623 (M⁺, ¹¹B, ⁷⁴Ge)

Röntgenstrukturanalyse von **10**: Kristalldaten: Einkristalle aus *n*-Hexan, C₂₈H₄₄BGe₃N, Molmasse 623.25, *a* = 10.020(4), *b* = 17.049(10), *c* = 18.126(6) Å, β = 105.18(3)°, *V* = 2988(2) Å³, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.385 g/cm³, *F*(000) = 1280, μ = 29.74 cm⁻¹. — Datensammlung: Einkristallgröße: 0.7 × 0.4 × 0.15 mm³, Temperatur 20°C, 2 Kontrollreflexmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen, ω-Scans, Meßgeschwindigkeit = 2–29.3°/min, Reflexbreite = 1.1°, 2Θ-Bereich: 2–48° in *h*, *k*, +/*l*, 4862

Tab. 1. Ortskoordinaten (× 10⁴) der Nichtwasserstoffatome von **10** und äquivalente Parameter des Temperaturfaktors *U*_{eq} (× 10³ Å²). Standardabweichungen in Klammern. *U*_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	<i>U</i> (<i>eq</i>)
Ge(1)	1208(1)	5144(1)	2689(1)	40(1)
C(1A)	-7(12)	5659(6)	3236(7)	62(5)
C(1B)	1184(14)	5747(7)	1760(6)	64(5)
Ge(2)	3358(1)	4910(1)	3625(1)	42(1)
C(2A)	3693(11)	5784(6)	4366(6)	54(4)
C(2B)	4999(12)	4772(7)	3261(8)	74(6)
Ge(3)	2323(1)	3780(1)	4083(1)	40(1)
C(3A)	2267(12)	4099(7)	5119(5)	58(5)
C(3B)	3558(13)	2846(6)	4233(7)	69(5)
B(4)	488(11)	3551(6)	3168(7)	36(4)
C(5)	477(9)	4018(5)	2391(5)	34(3)
C(6)	-876(10)	4192(5)	1809(5)	39(4)
C(7)	-2150(11)	4437(6)	1887(7)	52(5)
C(8)	-3230(13)	4578(7)	1258(8)	69(5)
C(9)	-3053(17)	4484(8)	522(7)	79(6)
C(10)	-1838(15)	4269(7)	430(6)	66(5)
C(11)	-704(13)	4098(6)	1042(6)	54(5)
C(12)	687(11)	3865(6)	1107(5)	46(4)
C(13)	1371(17)	3709(9)	557(8)	88(7)
C(14)	2727(17)	3482(10)	760(8)	97(8)
C(15)	3383(15)	3371(9)	1508(8)	84(6)
C(16)	2748(11)	3504(7)	2096(8)	63(5)
C(17)	1383(11)	3775(6)	1893(6)	47(4)
N	-525(8)	2987(4)	3231(4)	37(3)
C(20)	-966(11)	2935(6)	3970(6)	45(4)
C(21)	-2353(12)	2516(7)	3833(7)	68(5)
C(22)	-2366(14)	1708(8)	3542(8)	81(6)
C(23)	-1292(14)	1605(7)	3055(7)	73(6)
C(24)	-1112(12)	2355(6)	2614(6)	51(4)
C(25)	-2501(13)	2589(7)	2063(7)	73(6)
C(26)	-95(16)	2184(7)	2190(8)	88(7)
C(27)	102(12)	2478(6)	4591(6)	60(5)
C(28)	-1162(11)	3753(6)	4241(6)	56(5)

gemessene Reflexe, davon 4443 symmetrieunabhängige (*R*_{int} = 0.022) und 3210 als beobachtet eingestuft [*I* > 3σ(*I*)], Lp- und semiempirische Absorptionskorrektur (max./min. Transmission = 0.3390/0.1950). — Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, Nichtwasserstoffe in anisotroper Beschreibung. Mit Ausnahme von 6H-Atomen wurden alle übrigen in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden. In der abschließenden Verfeinerung (full-matrix least squares) wurden die H-Positionen berechnet und mit dem „riding model“ in die Verfeinerung einbezogen. *R* = 0.0665, *R*_w = 0.0794, *w* = 1/(σ² + *gF*) mit *g* = 0.0009, Variable = 298, Q_{max/min} = 0.83/-0.76 e/Å³. Die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome finden sich in der Tab. 1^[30].

CAS-Registry-Nummern

1: 137696-17-4 / 2: 274-07-7 / 3: 137696-18-5 / 4: 137696-19-6 / 5: 137696-20-9 / 8: 96097-03-9 / 10: 137696-21-0

- ^[1] 210. Mitteilung: S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, S. Channareddy, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 73–86.
- ^[2] *Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., **1982**, Bd. XIII/3a; **1983**, Bd. XIII/3b; **1984**, Bd. XIII/3c.
- ^[3a] H. Nöth, G. Höllerer, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2197–2205. —
- ^[3b] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56–57; W. Biffar, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 65–66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 58–59. — ^[3c] W. Biffar, H. Nöth, R. Schwerthöffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2067–2080. — ^[3d] W. Biffar, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **1981**, *36*, 1509–1510. — ^[3e] W. Biffar, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 934–945.
- ^[4a] D. Seyferth, H. P. Köbler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 99–104. — ^[4b] A. H. Cowley, H. H. Sisler, R. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 501–502.
- ^[5a] H. Nöth, K. H. Hermannsdörfer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 377–378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 377. — ^[5b] E. B. Bradley, R. H. Weber, P. J. Busse, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 297–306.
- ^[6] E. Amberger, W. Stoeger, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 287–292.
- ^[8] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 49–60.
- ^[9] D. Seyferth, B. Prokai, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1834–1835; A. Suzuki, S. Nozawa, N. Mijaura, M. Itoh, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2955–2959.
- ^[10] J. Köcher, W. Lehnig, *Organometallics* **1984**, *3*, 937–939; M. Schiewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897–901.
- ^[11] R. A. Moss, M. Jones jr., *Carbenes*, Bd. I, II, J. Wiley, New York, **1973**, **1975**.
- ^[12] H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 85–91.
- ^[13] W. P. Neumann, M. Schiewer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3273–3276.
- ^[14] Wir haben die Stöchiometrie der Reaktion nicht optimiert. Ein Benzodioxaborol-Überschuss schien zweckmäßig, um eine weitere Me₂Ge-Einschiebung in die gebildete GeH- bzw. GeB-Bindung zu unterdrücken.
- ^[15] P. Kölle, Dissertation, Univ. München, **1987**.
- ^[16] J. Köcher, Dissertation, Univ. Dortmund, **1985**.
- ^[17] U. Wietelmann, Diplomarbeit, Univ. Dortmund, **1983**.
- ^[18] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B* **1983**, *38*, 1460–1465.
- ^[19] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.
- ^[20] R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1884–1893.
- ^[21] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **1980**, *35*, 439–446.
- ^[22] U. Hoebel, H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 325–337.
- ^[23] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1150–1156; H. Nöth, W. Storch, *ibid.* **1976**, *109*, 884–895.
- ^[24] B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3253–3267.
- ^[25] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.
- ^[26] E. P. Meyer, Dissertation, Univ. München, **1989**.
- ^[27] H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **1983**, *38*, 692–695, und darin zitierte Literatur.

- [²⁸] E. Hanecker, Dissertation, Univ. München, 1986.
[²⁹] D. Männig, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1689–1696, und dort zitierte Literatur.
[³⁰] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

senschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55956, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[365/91]