

Cyclopentadienylborazole

Tricyclopentadienylbor und Cyclopentadienylborfluoride^{1,2} sind bekannt, doch sind Cyclopentadienyl-derivate von Bor-Stickstoff-Verbindungen bisher nicht beschrieben worden.

Wir haben gefunden, dass *B*-Cyclopentadienylborazole aus symmetrischen und unsymmetrischen *N*-Alkyl- bzw. *N*-Aryl-*B*-chlorborazolen mit Cyclopentadienyl-natrium in wasserfreiem Tetrahydrofuran oder besser mit Cyclopentadienylkalium in Benzol entstehen. Je nach der zugegebenen Menge an metalliertem Cyclopentadien können die Chloratome am Borazolring ganz oder teilweise durch Cyclopentadienylreste ersetzt werden.

Von den erhaltenen Verbindungen bilden $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3$: *N*-Trimethyl-*B*-tricyclopentadienylborazol, und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3$: *N*-Triphenyl-*B*-tricyclopentadienylborazol, farblose Kristalle die im Hochvakuum sublimierbar sind (das Triphenyl-derivat unter grösseren Verlusten). Beim Erhitzen auf über 220° bzw. 270° oder bei längerem Stehen an sauerstoffhaltiger Atmosphäre polymerisieren sie unter Rotfärbung. Ein ähnliches Verhalten wurde von Fischer und Schreiner³ beim Tricyclopentadienylwismut beobachtet. Rötlich verfärbte Produkte polymerisieren beim Versuch der Sublimation durch. Die Monomeren sind in aromatischen und ätherischen Lösungsmitteln löslich. Kochendes Wasser greift sie nur langsam an, kochende Lauge führt zu rascher Verseifung.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_5\text{H}_5$: *N*-Trimethyl-*B*-di-*n*-butyl-*B*-cyclopentadienylborazol, $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: *N*-Trimethyl-*B*-*n*-butyl-*B*-dicyclopentadienylborazol und $(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sind bei Zimmertemperatur flüssige, im Hochvakuum destillierbare Öle, die sich bald rot verfärben.

N-Trimethyl-*B*-tricyclopentadienylborazol reagiert mit dienophilen Partnern (Maleinsäureanhydrid, Benzochinon) nach Diels-Alder. Beim Versuch der Umsetzung mit Ferrochlorid in Tetrahydrofuran unter Stickstoff, wird es fast quantitativ unverändert zurückerhalten. Auf Grund dieser Befunde ist in Übereinstimmung mit den NMR-Protonenresonanzspektren eine lokalisierte covalente Bindung (σ -Bindung) zwischen den Cyclopentadienylresten und Bor anzunehmen.

Die IR-Spektren sind sehr linienreich und zeigen charakteristische Banden der Reaktionspartner. Die *B*-*N*-Ringfrequenz liegt im *N*-Trimethyl-*B*-tricyclopentadienylborazol bei 1404 cm^{-1} , im *N*-Triphenyl-*B*-tricyclopentadienylborazol bei 1375 cm^{-1} , also nur wenig über den Schwingungszahlen der entsprechenden Chlorborazolderivate.

Eine eingehende Beschreibung der Versuche und Ergebnisse unter Berücksichtigung des IR- und NMR-Spektrenmaterials wird nach Abschluss der Untersuchungen gegeben werden.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, U.S.A., danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dr. F. MAIRINGER für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Institut für Anorganische
und Allgemeine Chemie der T.H.,
Wien (Österreich)

V. GUTMANN
A. MELLER
E. SCHASCHEL

1 A. A. PROKHOROVA UND YA. M. PAUSHKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 135 (1960) 84.

2 R. RIEMSCHEIDER UND K. HEYMONS, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 1080.

3 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1417.

Eingegangen den 13. Mai 1964

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 287-288

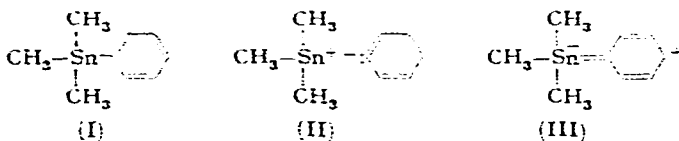
The electric dipole moments of some trimethylphenyltin derivatives

Although d_x-p_x bonding in certain organosilicon compounds is now fairly well established¹, the evidence for a similar effect in organotin compounds is meagre and also less conclusive. Theoretical calculations² have shown that the amount of overlap in d_x-p_x bonding is not critically dependent upon the size of the d -orbitals involved. Thus, in spite of its size, it is possible that the d -orbitals of tin may be capable of engaging in bonding with the p -orbitals of carbon. We have accordingly undertaken the measurement of the electric dipole moments of a number of suitable organotin compounds, in which d_x-p_x bonding might be expected to occur, in the hope that it may be illuminating.

This report presents a preliminary account of the results obtained for some trimethylphenyltin derivatives measured in benzene solution at 25°. The results are given in the table, and as an additional point of interest, the moments of analogous silicon compounds^{3,4} are included for comparison (wherever possible). Also listed in the table are the calculated interaction moments⁵ for both series, after correction has been made by Frank's method⁶ for the maximum induced moment to be expected from the mutual electrostatic effects of the primary moments. Where appropriate, the moments of the polar groups *para* to $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ or $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ are regarded as separable* into "mesomeric moments" and "group plus induced moments" whose combined effects may be obtained by summation. Account has also been taken of the fact that the OCH_3 and $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ groups are axially non-symmetric with respect to the ring.

Tin, like silicon and other Group IV B elements, has vacant d -orbitals in its valence shell available for dative bonding with suitable electron donors. It is clear from the moments of the halogen-substituted compounds that the $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ group is electron-releasing with respect to the ring. Furthermore, our results furnish evidence in support of the view that dative π -bonding occurs, by donation of electrons from a molecular orbital of the aromatic system into a vacant $5d$ -orbital of tin, when strongly electron-releasing substituents are attached *para* to the $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ group, and probably even in trimethylphenyltin itself.

The following resonance structures may be postulated for trimethylphenyltin:



Structure (II) reflects the difference in electronegativity between carbon and tin.

* We are indebted to a referee for this reference.