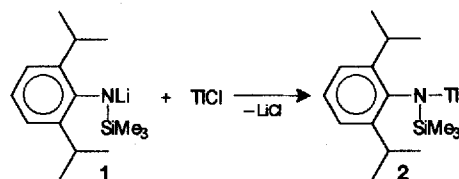


[2,6-*i*Pr₂C₆H₃(Me₃Si)NTl]₄ – eine kovalente Thallium(I)-Stickstoff-Verbindung mit schwachen Aren-Thallium-Wechselwirkungen**

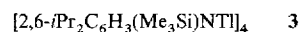
Said D. Waezsada, Thomas Belgardt,
Mathias Noltemeyer und Herbert W. Roesky*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Bei Arbeiten über Verbindungen der 13. Gruppe, die Elemente mit niedrigen Koordinationszahlen^[1–3] enthalten, gelang uns vor wenigen Jahren erstmals die Herstellung einer Thallium(I)-Verbindung mit der Koordinationszahl zwei^[1]. Ziel nachfolgender Untersuchungen war es, die Koordinationszahl eins am Thalliumatom zu erreichen, was wir mit dem raumerfüllenden, stickstoffhaltigen 2,6-Diisopropylphenyl-*N*-trimethylsilylamin-Liganden versucht haben^[4, 5]. Das Lithiumsalz **1** reagiert mit TlCl in *n*-Hexan zu der Zielverbindung **2**.



Die Thalliumverbindung **2** ist ein schwach gelblicher, sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erbrachte als wichtigsten Befund, daß **2** ein tetrameres Gerüst **3** im Festkörper bildet (Abb. 1). Das Aggregat enthält



überraschenderweise sowohl vier Aren-Tl-Wechselwirkungen als auch vier schwache Tl-Tl-Kontakte. Die Tl-Atome in **3** sind jeweils annähernd über dem Phenyl-Ringzentrum des Nachbarmoleküls fixiert (mittlerer Abstand 311 pm). Offensichtlich beeinflussen die unterschiedlichen Substituenten am Aren in **3** die η^6 -Koordination am Thalliumzentrum kaum. Strukturuntersuchungen an Arenkomplexen der 13. Gruppe sind bisher nur von Tetrahalogenmetallaten bekannt^[6]. In [Mes₆Tl₄][GaBr₄]₄^[7] (Mes = 1,3,5-Me₃H₃C₆) beträgt der entsprechende Aren-Tl-Abstand 294 pm und ist damit merklich kürzer. Diese Unterschiede können leicht durch die stärkere Donor-Acceptor-Fähigkeit der MesTl⁺-Einheit im Vergleich zu der des tetrameren Aggregats **3** erklärt werden. Diese führt zu einer Verstärkung der Aren-Tl-Bindung. Die Tl-Tl-Kontakte (im Mittel 406 pm) in **3** sind deutlich länger als die im

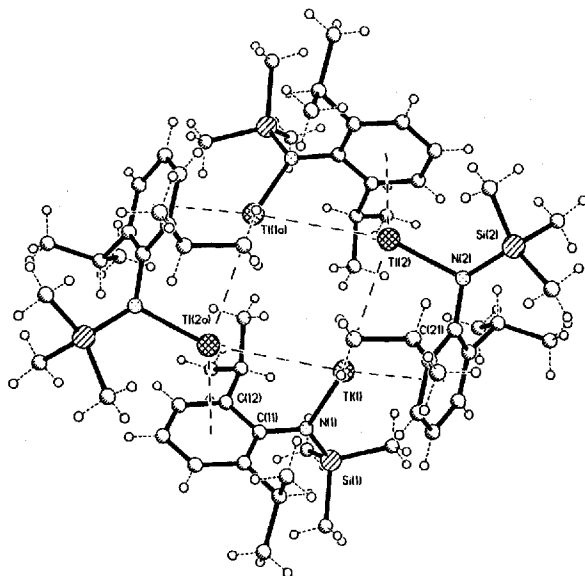


Abb. 1. Struktur des Tetramers **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Tl(1)-N(1) 230.7(6), N(1)-Si(1) 170.1(7), N(1)-C(11) 140.5(11), Tl(2)-N(2) 230.5(6), N(2)-Si(2) 169.8(7); C(11)-N(1)-Si(1) 124.5(5), C(11)-N(1)-Tl(1) 109.4(5), Si(1)-N(1)-Tl(1) 126.1(3).

Element (340 pm^[8]). Im Vergleich dazu beträgt in [AsPh₄]₂[Ti₂(Se₂C=C(CN)₂)₂] der Tl-Tl-Abstand 354.7(4) pm^[9].

Die Tl-N-Bindungslänge in **3** (im Mittel 230 pm) liegt zwischen der in Tl[N(SiMe₃)₂]₃ (im Mittel 208.9 pm)^[10] und derjenigen in (C₉H₂₁N₂SiTl)₂ (252.0(8)–273.7(8) pm)^[11]. Unseres Wissens wurden noch keine kovalenten Arenkomplexe der 13. Gruppe strukturell beschrieben; die bekannten Verbindungen^[6] sind ionogen aufgebaut. In [(Me₄C₅)Me₂Si(C₆H₅)Tl] konnten H. Schumann et al. wider Erwarten keine Thallium-Aren-Wechselwirkungen im festen Zustand nachweisen^[12]. Bei den niederen Homologen der 13. Gruppe wird die Aren-Metall-Bindung sinnvoll als HOMO-LUMO-Wechselwirkung interpretiert^[6]. Dies ist nicht unmittelbar auf Thalliumverbindungen übertragbar, da hier der Metallradius stark kontrahiert und somit die Elektronen stärker abgeschirmt werden (relativistische Effekte)^[13]. Für die Selbstorganisation von **2** zum Tetramer **3** nehmen wir schwache Donor-Acceptor-Wechselwirkungen an; die Metall-Metall-Kontakte können als sehr schwach eingestuft werden^[14]. In der Gasphase ist **3** nicht stabil, man findet im EI-Massenspektrum lediglich das Monomer **2**.

Experimentelles

Eine Suspension von 1.3 g (5.1 mmol) **1** in 30 mL *n*-Hexan wird tropfenweise bei 0 °C zu einer Aufschlämmung von 1.2 g (5.1 mmol) TlCl in 20 mL *n*-Hexan gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man 12 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend trennt man LiCl durch Filtration ab und engt die gelbgefärbte Lösung im Vakuum auf 5 mL ein. Aus der Lösung fallen innerhalb von 12 h 1.8 g (78 %) **3** als gelbe Kristalle aus. MS(EI): *m/z* 453 (*M*⁺, 7), 249 (*M*⁺ – Tl, 50), 73 (SiMe₃, 100 %); ¹H-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 1.20 (d, 6H, *i*Pr, *J* = 6.9 Hz), 1.33 (d, 6H, *i*Pr, *J* = 6.9 Hz), 3.77 (sept., 2H, *i*Pr, *J* = 7.0 Hz), 6.92–7.30 (m, 3H, Aren).

Eingegangen am 4. Februar 1994 [Z 6668]

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. S. D. Waezsada, Dipl.-Chem. T. Belgardt, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

- [1] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3829.
 [2] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1383.
 [3] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 969.
 [4] P. A. W. Porskamp, B. Zwanenburg, *Synthesis* **1981**, 368.
 [5] Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3868.
 [6] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.
 [7] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 414.
 [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.
 [9] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, D. Grub, A. Franke, W. Dietzsch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1565.
 [10] R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 283.
 [11] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 943.
 [12] H. Schumann, C. Janiak in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft), VCH, Weinheim, **1992**.
 [13] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271.
 [14] Kristalldaten von **3**: $C_{15}H_{26}NSi_2Ti$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2755.5(6)$, $b = 1052.8(2)$, $c = 2606.3(5)$ pm, $\beta = 111.11(3)^\circ$; $V = 7.053(2)$ nm³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.706$ Mg m⁻³, $F(000) = 3488$, $\lambda = 71.073$ pm, $(MoK\alpha)$ $\mu = 9.214$ mm⁻¹, 4596 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung gegen F^2 verwendet. $R1 [F > 4\sigma(F)] = 0.0382$, $wR2 = 0.1014$. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58165 angefordert werden.

Stabile Silantriöle als Synthesebausteine für Titanasilasesquioxane – Modellverbindungen für titandotierte Zeolithe**

Norbert Winkhofer, Andreas Voigt, Hendrik Dorn, Herbert W. Roesky*, Alexander Steiner, Dietmar Stalke und Armin Reller

Professor F. Albert Cotton zum 65. Geburtstag gewidmet

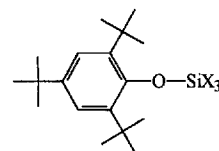
Titandotierte Zeolithe katalysieren die Reaktion von H_2O_2 mit einer Reihe von Substraten wie Arenen und Alkenen^[1]. Kürzlich konnte auch die oxidative Spaltung von Hydrazonen durch $TS1/H_2O_2$ nachgewiesen werden^[2]. Besonders beeindruckend ist die Oxidation von nichtaktivierten Kohlenwasserstoffen durch dieses System^[3, 4]. Die Zeolithe TS1 und TS2 leiten sich morphologisch von ZSM-5(MEL) und ZSM-11(MFI) ab. In neueren Arbeiten werden weitporige Titan-Zeolithe vorgestellt, die die Oxidation größerer Substrate ermöglichen^[5–7]. Die Untersuchung der aktiven Zentren stützt sich auf spektroskopische Methoden. So konnte kürzlich die Struktur von ETS-10 durch eine Kombination von pulverröntgenographischen und Festkörper-NMR-Daten aufgeklärt werden^[8]. Alle untersuchten Titan-Zeolithe zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 960 cm^{-1} ^[9, 10].

Wir beschäftigen uns seit geraumer Zeit mit der Synthese definierter Metallasiloxane als Modellverbindungen für katalytische

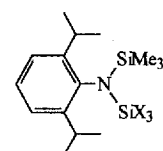
Metallsysteme auf SiO_2 -Trägern^[11, 12]. In diesem Zusammenhang versuchen wir auch dreidimensionale Strukturen ausgehend von isolierten Silantriölen herzustellen.

Synthesen von Silasesquioxanen, also von Verbindungen der Zusammensetzung $(RSiO_{3/2})_8$, sind bekannt^[13]. Unter anderem läßt sich das vom Cyclohexylsilasesquioxan abgeleitete Trisilanol $c\text{-Hex}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ isolieren. Die an drei Siliciumatome gebundenen OH-Gruppen sind in Richtung auf die nicht besetzte Ecke dieser cubanartigen Struktur gerichtet. Fehér et al. konnten daraus in einer Vielzahl von Reaktionen, in denen die Polyederstruktur vervollständigt oder diese nicht besetzte Ecke überdacht wird (corner-capping reactions), monometallierte polyedrische Oligometallasilasesquioxane (POMSS) herstellen^[14, 15].

Unser Ansatz zielt auf die einfache Synthese von Metallasilasesquioxanen mit hoher Metaldichte. Wir gehen dabei von monomeren Silantriölen aus, die sich durch kontrollierte Hydrolyse der Trichlorsilane **1a, b** erhalten lassen. Einige Beispiele dieser Verbindungsklasse sind beschrieben; die Folgechemie ist jedoch weitgehend unerforscht^[16, 17]. Durch Umsetzung von Titanisopropoxiden mit den kinetisch stabilisierten Silantriölen **2a, b** lassen sich die Zielverbindungen in hoher Ausbeute herstellen.



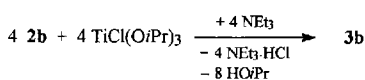
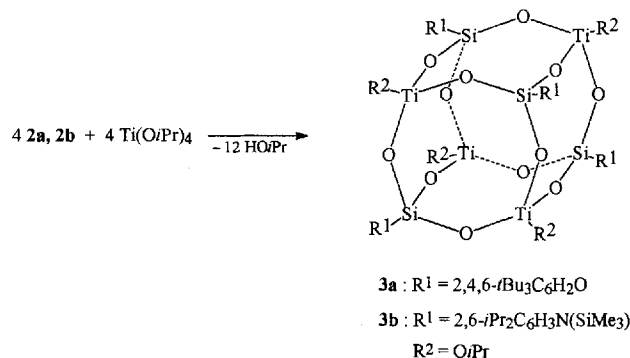
1a: X = Cl
2a: X = OH



1b: X = Cl
2b: X = OH

Das zentrale Problem bei Synthesen mit Silantriölen liegt in deren Labilität gegenüber Kondensationsreaktionen, die besonders ausgeprägt in Gegenwart von Säuren ist. Bereits an anderer Stelle haben wir über die Reaktion von $t\text{BuSi}(\text{OH})_3$ mit Re_2O_7 berichtet, die unter Kondensation zu $[t\text{BuSiO}(\text{OREO}_3)]_4$ führt^[18].

Die Verbindung **2a** erwies sich trotz des großen organischen Substituenten als äußerst labil. Sie läßt sich in Substanz isolieren, neigt jedoch in Lösung und in Gegenwart geringer Säurespuren zur Kondensation und Abspaltung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenol. Eine gezielte Umsetzung ist daher nur mit dem halogenfreien $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ zu beobachten. Im Vergleich zu **2a** fällt die außerordentliche Stabilität des Silantriöls **2b** auf. Es reagiert glatt mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und $\text{TiCl}(\text{O}i\text{Pr})_3$ zu **3b**; in Lösung ist auch nach mehreren Stunden keine Kondensation zu beobachten.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. Winkhofer, Dipl.-Chem. A. Voigt, Dipl.-Chem. H. Dorn, Dipl.-Chem. A. Steiner, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/39-3373

Prof. Dr. A. Reller
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
 der Universität Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.