

Kristallines $\text{Tl}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$: Synthese und Festkörperstruktur; ein Beitrag zum Problem „attraktive Tl(I) – Tl(I)-Wechselwirkungen“

Peter Jutzi^{*a}, Dirk Wegener und Mike B. Hursthouse^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Department of Chemistry, Queen Mary College^b,
Mile End Road, London E1 4NS

Eingegangen am 20. Juni 1990

Key Words: Dithallium dicarbollide, crystal structure / Nonclassical Tl(I) – Tl(I) interactions / Thallium nonahydro-2,3-dimethyl-1-thalla-2,3-dicarba-*closo*-dodecaborate

Crystalline $\text{Tl}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$: Synthesis and Solid State Structure; a Contribution to the Problem of Tl(I) – Tl(I) Interactions

Crystalline $\text{Tl}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ (**1**) is obtained in the reaction of the carborane $\text{B}_9\text{H}_{11}\text{C}_2\text{Me}_2$ with two equivalents of thallium(I) ethanolate. An X-ray diffraction study of **1** shows – contrary to the expectation – the presence of isolated thallium ions and thallicarbollide counteranions. The latter represent ion pairs composed of Tl(I)^+ and $\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2^{12-}$ units forming

slipped icosahedrons. All possible Tl – Tl distances in **1** are too long for even weak attractive interactions, with one exception: A set of symmetry-equivalent cations possesses a Tl – Tl distance of 3.67 Å, which is in a range postulated by calculations for weak bonding.

In Komplexen, die Metalle mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration enthalten, erwartet man nach gängigen Vorstellungen über den Molekülbau keine zusätzlichen Metall-Metall-Bindungen. Es überrascht deshalb zunächst, daß man in Festkörperstrukturen von einigen Molekülverbindungen sehr kurze Abstände zwischen d^{10} - und d^{10} - sowie zwischen d^{10} - und $d^{10}s^2$ -konfigurierten Metallzentren vorfindet, die bindende Wechselwirkungen nahelegen. Sehr ausgeprägt ist dieser Befund z. B. in der Kupfer(I)-Verbindung $[\text{Cu}(\text{ToIN}_7\text{Tol})]_3$ ¹, im Platin(0)-Komplex $[(\text{CH}_2)_3(\text{PPh}_2)_2\text{Pt}]_2$ ², im Gold(I)-chlorid-Komplex $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2-\text{AuCl})_2$ ³ sowie in den komplexen Kationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ ⁴ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^+$ ⁵. Kurze Metall-Metall-Abstände findet man auch in $\{\text{AuTl}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{S}]_2\}_n$ ⁶. Betrachtet man in quadratisch-planaren Komplexen eine d^8 -Elektronenkonfiguration als abgeschlossen, so lassen sich die kurzen Abstände in Verbindungen mit Iridium(I)(d^8)- und Gold(I)(d^{10})-Zentren⁷ sowie in Verbindungen mit Iridium(I)- und Thallium(I)($d^{10}s^2$)-, Zinn(II)- und Blei(II)-Zentren⁸ demselben Phänomen zuordnen. Für die meisten der hier aufgeführten Systeme sind mittlerweile auch Molekülrechnungen durchgeführt worden⁹. Diese basieren auf Vorstellungen, wie sie für Rh(I)- und Pt(II)-Verbindungen vor etwa 15 Jahren entwickelt worden sind¹⁰. Bindungstheoretisch lassen sich attraktive Wechselwirkungen durch Linearkombination von Hybrid-Orbitalen beschreiben, die durch Einmischen von ns - oder np -Zuständen in $(n - 1)d$ -Zustände zustandekommen. Relativistische Effekte verstärken offensichtlich eine derartige Einmischung¹¹.

Ausgelöst durch die Beobachtung ungewöhnlicher Festkörperstrukturen einiger Cyclopentadienyl-Komplexe von Indium(I) und Thallium(I) stellte sich die Frage, ob in der

π -Komplex-Chemie dieser $d^{10}s^2$ -konfigurierten Metalle attraktive Wechselwirkungen ebenfalls eine Rolle spielen. So ist für (Pentamethylcyclopentadienyl)indium(I) eine hexamere Struktur gefunden worden, in welcher die sechs Indium-Atome ein leicht verzerrtes Oktaeder mit Indium-Indium-Abständen im Bereich von etwa 3.9 Å aufbauen¹². Zentrosymmetrische Dimere mit Metall-Metall-Abständen von etwa 3.6 Å treten in den Strukturen der isostrukturellen Pentabenzylcyclopentadienyl-Verbindungen von Indium(I)¹³ und Thallium(I)¹⁴ auf. Zumindest für die Thallium-Verbindung scheint dieser Abstand auf das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen hinzudeuten. MO-Rechnungen von Janiak und Hoffmann unterstützen diese Interpretation¹⁵. Nicht von der Hand zu weisen ist jedoch eine andere Erklärung, die davon ausgeht, daß in den Festkörperstrukturen der hier beschriebenen Cyclopentadienyl-Verbindungen die Molekülperipherie, d.h. die durch die organischen Liganden aufgebaute und durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltene „Haut“ dieser nahezu kugelförmigen Moleküle, letztlich strukturbestimmend ist; die fast gleichlangen Metallabstände in den Pentabenzylcyclopentadienyl-Verbindungen von Indium(I) und Thallium(I) ließen sich so zwanglos erklären¹⁶. Offensichtlich ist die Frage nach den Bindungsverhältnissen in derartigen Systemen noch nicht eindeutig beantwortet.

In einer ausführlichen Analyse des ganzen Bereichs von Tl(I) – Tl(I)-Wechselwirkungen in Molekül- und Festkörperstrukturen kommen Janiak und Hoffmann zu dem Schluß, daß auch für nackte Tl^+ -Ionen die Ausbildung einer dimeren Tl_2^{2+} -Einheit energetisch begünstigt ist. Bei einem Tl – Tl-Abstand von 3.7 Å ergibt sich für das Dimere eine Bindungsenergie von 0.81 eV; Annahme einer sp -Hybridi-

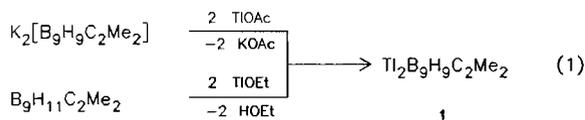
sierung führt zu einem positiven Wert (+0.335) für die Überlappungspopulation¹⁷⁾.

Im Rahmen unserer experimentellen Arbeiten an π -Systemen von Hauptgruppenelementen¹⁹⁾ war es für uns reizvoll zu untersuchen, wie sich zwei TI^+ -Zentren in der Einflußspäre eines gemeinsamen π -Liganden anordnen. Als Ligand schien uns das Dicarbolldid-System $\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{R}_2^{2-}$ besonders gut geeignet. Dieser zweifach negativ geladene Ligand bietet gute geometrische Voraussetzungen dafür, daß sich über der offenen Seite des π -Systems zwei TI^+ -Zentren zu einer TI_2^{7+} -Einheit zusammenfinden.

In der Thallium(I)-Dicarbollid-Chemie ist die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{PMe})\text{TI}(\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2)$ bekannt und bereits röntgenographisch untersucht worden¹⁹⁾. Dieser Komplex enthält isolierte Phosphonium-Kationen und Thalladicarbollid-Anionen. In letzteren ist das Thallium η^3 -artig an die Boratome der C_2B_9 -Fläche des π -Liganden gebunden. Der Abstand des Thallium-Atoms zu den Bor-Atomen ist mit etwa 2.7 Å jedoch so groß, daß eine Interpretation der Bindungsverhältnisse im Sinne des Vorliegens von Ionenpaaren $\text{TI}^+ - \text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2^{12-}$ gerechtfertigt ist. Die hier beobachtete, vermutlich rein elektrostatische, schwache Wechselwirkung eines Thallium-Ions mit dem π -System des Dianions liefert gute Voraussetzungen dafür, daß in einem analogen π -Komplex mit zwei Thallium-Ionen ebenfalls elektrostatische Kräfte dominieren. Somit stellt eine Verbindung des Typs $\text{TI}_2\text{C}_2\text{H}_9\text{C}_2\text{R}_2$ eine nahezu ideale Testsubstanz für $\text{TI}^+ - \text{TI}^+$ -Wechselwirkungen dar.

Synthese

Schon vor längerer Zeit ist in der Arbeitsgruppe von Stone die Thallium-Verbindung $\text{TI}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ (**1**) aus dem Kaliumsalz $\text{K}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ und Thalliumacetat hergestellt (Gleichung 1) und erfolgreich zur Übertragung des Dicarbolldid-Liganden auf Übergangsmetalle eingesetzt worden²⁰⁾. Verbindung **1** wird allerdings als röntgenamorph beschrieben. Es ist uns zwar gelungen, aus Ethanol als Lösungsmittel ein kristallines Produkt zu erhalten; dies hatte jedoch nicht die für eine Röntgenstrukturanalyse erforderliche Reinheit²¹⁾. Wir haben deshalb nach einer anderen Synthesemethode gesucht. Durch Umsetzung der „Carboransäure“ 7,8-Dimethyl-7,8-dicarba-*nido*-undecaboran(11) mit zwei Äquivalenten Thallium(I)-ethanolat erhielten wir Verbindung **1** in Form eines leuchtend gelben, analysenreinen Produktes (Gleichung 1). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle fielen aus heißem Ethanol an.

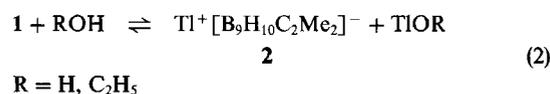


Verbindung **1** ist bis auf eine geringe Löslichkeit in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. THF-Lösungen von **1** sind extrem feuchtigkeitsempfindlich²²⁾. Die Konzentration an **1** in THF reicht aus, um allerdings schlecht aufgelöste ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zu erhalten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt

sechs Dubletts im Verhältnis von ca. 1:2:1:2:2:1; Kopplungskonstanten lassen sich nur aus den beiden Hochfeld-Dubletts bestimmen. Das Resonanzmuster steht im Einklang mit einer Ikosaeder-Struktur mit apikalem Heteroatom. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt für die beiden Dicarbollyl-ständigen Methylgruppen ein Singulett bei $\delta = 1.97$.

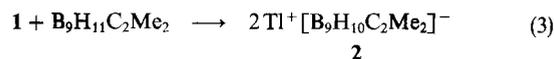
Die Reaktivität von **1** gegenüber Säuren ist bekannt²³⁾. So wird mit schwachen organischen Säuren wie z. B. Eisessig der Dicarbollyl-Käfig einfach protoniert unter Bildung von Thallium-decahydro-7,8-dimethyl-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(1-) (**2**) und Thalliumacetat; mit starken Säuren entsteht durch zweifache Protonierung die „Carboransäure“ $\text{B}_9\text{H}_{11}\text{C}_2\text{Me}_2$.

Suspendiert man **1** bei Raumtemperatur unter Argon in entgastem Wasser, so ist auch nach mehrstündigem Rühren keine Reaktion festzustellen. Beim Erhitzen geht die gelbe Substanz zusehends farblos in Lösung; bei Erreichen der Rückflußtemperatur erhält man eine klare farblose Lösung, die stark basisch reagiert. Beim Abkühlen fallen ca. 50% des eingesetzten **1** wieder aus. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen, so daß ein Gleichgewicht (**2**) naheliegt ($\text{R} = \text{H}$).



Erhitzen einer wäßrigen Suspension von **1** führt demnach zur Protonierung des Dicarbollyl-Käfigs unter gleichzeitiger Ablösung eines Thallium-Ions, wobei farbloses, wasserlösliches **2** und Thalliumhydroxid gebildet werden. Die Hydrolyse ist aufgrund der Schwerlöslichkeit von **1** größtenteils reversibel. Eine ähnliche Reaktion liegt vermutlich beim „Umkristallisieren“ von **1** aus heißem Ethanol vor. Die blaßgelbe Farbe der Lösung deutet allerdings darauf hin, daß zumindest ein Teil von **1** unzersetzt in Lösung vorliegt.

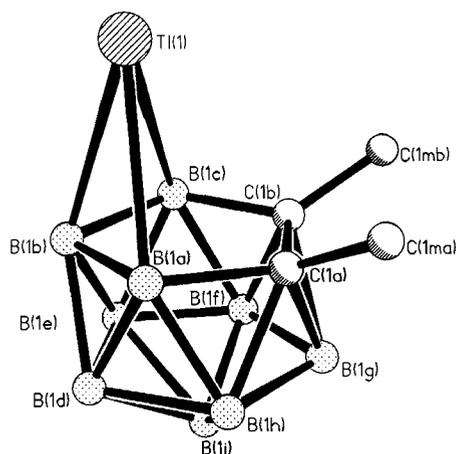
Das in Gleichung (2) beschriebene Reaktionsprinzip kann zur gezielten Synthese der Thalliumverbindung **2**²³⁾ genutzt werden, wenn man nach Gleichung (3) eine Suspension von **1** in Ethanol mit einer äquivalenten Menge „Carboransäure“ umsetzt. Verbindung **2** ist luftstabil und in Benzol, Toluol und Diethylether mäßig gut löslich.



Festkörperstruktur von $\text{TI}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ (**1**)

Daten zur Kristallstruktur von **1** sind in den Tabellen 1–5 zusammengestellt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält acht Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Durch Symmetrieeoperationen reduziert sich die asymmetrische Einheit auf zwei unabhängige $\text{TI}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ -Gruppierungen. Diese bestehen zunächst jeweils aus einem *nido*-Dicarbollid-Cluster $\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$, der ein Thallium-Atom [$\text{TI}(1)$ bzw. $\text{TI}(2)$] über seine offene B_3C_2 -Fläche π -artig komplexiert (Abb. 1). Die beiden restlichen Thallium-Atome in der asymmetrischen

Einheit [Tl(3) und Tl(4)] können nicht eindeutig einem bestimmten Dicarbolld-Käfig zugeordnet werden. Ganz offensichtlich handelt es sich hierbei um Kationen, die in ihrer Koordinationssphäre keinen bevorzugten Kontakt zum π -System der Dicarbolld-Anionen haben. Bei näherer Betrachtung der Anionen fallen die insgesamt sehr großen Abstände zwischen dem jeweiligen Thallium-Atom und der offenen Fläche des Dicarbolld- π -Systems auf. Selbst der kürzeste Abstand von 2.68 Å zwischen Tl(1) und B(1b) ist erheblich länger als die Summe der Kovalenzradien von Thallium(I) (1.48 Å¹⁹) und Bor(III) (0.85 Å²⁴). Das Anion $\text{TlB}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2^{1-}$ kann somit als Ionenpaar $\text{Tl}^+ - \text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2^{2-}$ aufgefaßt werden. Diese Beschreibung entspricht derjenigen für die Bindungsverhältnisse in $(\text{Ph}_3\text{P-Me})\text{TlB}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2^{19}$. Ein Vergleich von Tl-B- mit Tl-C-Abständen in den beiden unabhängigen Einheiten innerhalb der Elementarzelle zeigt, daß das Thallium-Atom jeweils nicht axialsymmetrisch oberhalb der offenen B_3C_2 -Fläche lokalisiert ist, sondern in Richtung auf das Boratom B(1b) bzw. B(2b) verschoben ist, im Sinne einer schwachen η^3 -Koordination²⁵ (Abb. 1). Die Auslenkung aus dem Zentrum der B_3C_2 -Fläche des *nido*-Clusters beträgt für Tl(1) 0.73 und für Tl(2) 0.43 Å. Dieser Unterschied in den Tl-Positionen („ring-slippage“) ist zwar erheblich, bei Annahme einer insgesamt äußerst schwachen Thallium-Carbolld-Wechselwirkung aber ohne größere Bedeutung. Abstände zwischen Tl(1) und Tl(2) zu Bor- oder Kohlenstoffatomen aus benachbarten Dicarbolld-Käfigen sind länger als 4.1 Å und damit eindeutig außerhalb des Bereiches der van-der-Waals-Distanzen.


 Abb. 1. Struktur der $\text{Tl(I)B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ -Einheit in **1**

Bei den Abständen der Kationen Tl(3) und Tl(4) zu benachbarten Boratomen liegt die kürzeste Distanz mit 3.05 Å zwischen den Atomen Tl(4) und B(1a) vor und überschreitet die Summe der Kovalenzradien um etwa 0.7 Å. In Tab. 4 sind alle Abstände aufgeführt, die zwischen 3 und 4 Å liegen. Sie entsprechen schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen. Auch für denkbare B-H-Tl-Brückenbindungen sind diese Abstände zu lang.

Besonderes Interesse kommt der Frage nach Tl-Tl-Wechselwirkungen in der Struktur von **1** zu. In Tab. 5 sind alle

 Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **1**²⁷⁾

Formel $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{Tl}_2$, Molmasse 569.2
$a = 14.442(6)$, $b = 11.885(5)$, $c = 14.914(6)$ Å,
$\beta = 07.32(3)^\circ$, $V = 2444.25$ Å ³ ,
$D_{\text{ber}} = 3.093$ g cm ⁻³
Kristallsystem = monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$,
$Z = 8$, $F(000) = 2007.29$
Meßwinkel $1.5^\circ < \theta < 25^\circ$, Temperatur = Raumtemperatur
gem. Reflexe = 4885, unabh. Reflexe = 4279,
beobachtete Reflexe = 2842, Signifikanztest
$F_0 < 6\sigma(F_0)$
Verfeinerte Parameter 271
Wichtungsschema = $1/[\sigma^2(F_0) + g(F_0)^2]$
$g = 0.014742$, $R = 0.063$, $R_w = 0.0689$

 Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren [Å^2] von **1** mit Standardabweichungen. Alle Atome sind anisotrop verfeinert

Atom	x	y	z	U(eq)
Tl(1)	2854(2)	3565(2)	6998(1)	42(1)
Tl(2)	8329(1)	1049(2)	5070(1)	39(1)
Tl(3)	4450(2)	1167(2)	5720(1)	47(1)
Tl(4)	3919(1)	-44(2)	8977(1)	41(1)
C(1a)	1426(27)	1943(31)	7640(24)	29(6)
C(1b)	952(28)	3114(32)	7717(25)	28(6)
C(1ma)	1066(32)	1290(35)	6771(29)	49(7)
C(1mb)	107(30)	1482(34)	6921(28)	45(7)
B(1a)	2599(31)	1964(35)	8223(28)	32(8)
B(1b)	2880(28)	3255(32)	8786(25)	29(7)
B(1c)	1739(28)	3966(31)	8349(25)	26(7)
B(1d)	2701(29)	2043(31)	9456(25)	22(6)
B(1e)	2062(42)	3426(48)	9515(39)	27(7)
B(1f)	895(31)	3280(36)	8902(29)	31(7)
B(1g)	673(30)	1943(35)	8352(28)	26(7)
B(1h)	1804(31)	1180(34)	8716(28)	29(7)
B(1i)	1452(34)	2075(39)	9487(31)	30(7)
C(2a)	7210(28)	2266(32)	3230(25)	21(6)
C(2b)	7364(28)	3214(31)	4009(26)	21(6)
C(2ma)	7995(30)	2147(33)	2705(26)	39(7)
C(2mb)	8302(27)	3915(30)	4239(25)	43(6)
B(2a)	6668(32)	1141(36)	3516(30)	23(7)
B(2b)	6325(29)	1496(32)	4525(26)	23(6)
B(2c)	6869(34)	2791(40)	4820(31)	33(7)
B(2d)	5442(34)	1631(40)	3440(31)	33(7)
B(2e)	5638(34)	2726(40)	4322(32)	30(7)
B(2f)	6309(31)	3832(34)	4024(28)	23(7)
B(2g)	6509(31)	3475(35)	2937(28)	29(7)
B(2h)	6024(34)	2131(39)	2577(31)	29(7)
B(2i)	5369(37)	3110(43)	3108(34)	31(7)

 Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [$^\circ$] für **1**; entsprechende Werte für $(\text{Ph}_3\text{P-Me})\text{TlB}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2^{19}$ in Klammern

Tl(1)-B(1a)	2.739(82)	(2.743)	Tl(2)-B(2a)	2.796(89)
Tl(1)-B(1b)	2.682(72)	(2.659)	Tl(2)-B(2b)	2.812(80)
Tl(1)-B(1c)	2.969(73)	(2.741)	Tl(2)-B(2c)	2.899(94)
Tl(1)-C(1a)	3.173(73)	(2.921)	Tl(2)-C(2a)	3.097(75)
Tl(1)-C(1b)	3.278(25)	(2.910)	Tl(2)-C(2b)	3.123(75)
B(1a)-B(1b)	1.738(104)	B(2a)-B(2b)	1.771(101)	
B(1b)-B(1c)	1.792(102)	B(2b)-B(2c)	1.724(113)	
C(1a)-C(1a)	1.571(100)	C(2b)-C(2a)	1.586(98)	
C(1a)-B(1a)	1.657(109)	C(2a)-B(2a)	1.669(105)	
B(1b)-Tl(1)-B(1a)	37.4(22)	B(2b)-Tl(1)-B(2a)	36.8(21)	
B(1c)-Tl(1)-B(1a)	56.7(23)	B(2c)-Tl(1)-B(2a)	56.9(25)	
B(1c)-Tl(1)-B(1b)	36.5(21)	B(2c)-Tl(1)-B(2b)	35.1(23)	
B(1a)-B(1b)-Tl(1)	73.1(35)	B(2a)-B(2b)-Tl(1)	71.1(38)	
B(1c)-B(1b)-Tl(1)	80.5(34)	B(2c)-B(2b)-Tl(1)	75.2(41)	
B(1b)-B(1a)-Tl(1)	69.5(35)	B(2b)-B(2a)-Tl(1)	72.1(38)	
B(1b)-B(1c)-Tl(1)	63.0(31)	B(2b)-B(2c)-Tl(1)	69.7(39)	
C(1a)-B(1a)-Tl(1)	88.9(41)	C(2a)-B(2a)-Tl(1)	83.8(42)	
C(1b)-B(1c)-Tl(1)	86.1(38)	C(2b)-B(2c)-Tl(1)	81.7(43)	
B(1c)-C(1b)-C(1a)	110.8(58)	B(2c)-C(2b)-C(2a)	108.8(60)	
B(1a)-C(1a)-C(1b)	110.3(57)	B(2a)-C(2a)-C(2b)	110.8(57)	
B(1b)-B(1a)-C(1a)	108.7(57)	B(2b)-B(2a)-C(2a)	107.3(56)	
B(1c)-B(1b)-B(1a)	100.6(52)	B(2c)-B(2b)-B(2a)	102.0(54)	
B(1b)-B(1c)-C(1b)	109.3(54)	B(2b)-B(2c)-C(2b)	110.4(60)	

Tl–Tl-Abstände im Bereich bis zu 6 Å aufgeführt. Dabei entsprechen Tl(1) und Tl(2) sowie ihre symmetrieeerzeugten Äquivalente Thallium-Ionen aus Thallium-Dicarbollid-Ionenpaaren, wohingegen Tl(3) und Tl(4) für Thallium-Ionen stehen, die keinen offensichtlichen Bezug zu Dicarbollid-Einheiten haben. Die meisten der Tl–Tl-Abstände sind für attraktive Wechselwirkungen zu lang. Lediglich zwischen den Kationen-Positionen Tl(4b) und Tl(4c) liegt ein relativ kurzer Abstand von 3.67 Å vor. Dieser Wert ist zwar deutlich größer als derjenige im Tl-Metall, liegt aber in einem Bereich, für den bindende Wechselwirkungen diskutiert worden sind¹⁷⁾. Der nächstgrößere Abstand zwischen zwei Thallium-Atomen beträgt schon 4.11 Å [Tl(3)–Tl(4)].

Tab. 4. Umgebungen der Kationen Tl(3) und Tl(4) [Å]; Abstände zu symmetrieeerzeugten Boratomen sind mit * gekennzeichnet

Tl(3)–B(1b)	3.17*	Tl(4)–B(1a)	3.05
Tl(3)–B(2b)	3.34*	Tl(4)–B(1d)	3.24
Tl(3)–B(1d)	3.41*	Tl(4)–B(1h)	3.30
Tl(3)–B(1e)	3.42*	Tl(4)–B(2f)	3.37*
Tl(3)–B(2i)	3.52*	Tl(4)–B(2h)	3.41*
Tl(3)–B(2a)	3.54*	Tl(4)–B(2c)	3.51*
Tl(3)–B(2d)	3.51*	Tl(4)–B(2e)	3.59*
Tl(3)–B(2e)	3.59	Tl(4)–B(2i)	3.60*
Tl(3)–B(2b)	3.68	Tl(4)–B(2e)	3.64*
Tl(3)–B(2h)	3.63*	Tl(4)–B(2f)	3.72*
Tl(3)–B(2g)	3.76*	Tl(4)–B(2a)	3.79*

Tab. 5. Tl–Tl-Abstände (bis zu 6 Å) in der Struktur von 1

Tl(1)–Tl(3)	4.44	Tl(1)–Tl(4)	5.17
Tl(1)–Tl(2b)	5.93	Tl(1)–Tl(3b)	5.33
Tl(1)–Tl(4b)	5.53	Tl(1)–Tl(4c)	5.47
Tl(2)–Tl(3)	5.97	Tl(2)–Tl(2d)	5.49
Tl(3)–Tl(1c)	5.35	Tl(3)–Tl(2e)	4.65
Tl(3)–Tl(3e)	4.11	Tl(3)–Tl(4)	5.34
Tl(3)–Tl(4b)	5.04	Tl(3)–Tl(4c)	5.23
Tl(4b)–Tl(4c)	3.67		

In Abb. 2 ist eine Darstellung der acht $\text{Tl}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ -Einheiten in der Elementarzelle wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein Schnitt in halber Höhe der Elementarzelle in Richtung der *b*-Achse gelegt; die angegebenen Zahlen (zwischen 0 und 100) entsprechen der Lage der jeweiligen Thallium-Atome auf der *b*-Achse. Kurze Abstände liegen zwischen den Thallium-Ionen Tl(4b) und Tl(4c) in den Positionen 50/50 und in den Positionen 0/0 (bzw. 100/100) vor. Die Tl–Tl-Kontakte treten isoliert auf; eine Art Kettenstruktur von Tl-Atomen ist nicht zu erkennen.

Fazit

In der Festkörperstruktur von $\text{Tl}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{Me}_2$ (1) findet man nicht die erhoffte Bindungssituation, in welcher zwei Thallium-Ionen sich in der Einflusssphäre eines Dicarbollid- π -Systems zu einer $\text{Tl}_2\eta^{2+}$ -Einheit zusammenfinden. Vielmehr wird eine Struktur beobachtet, in welcher sich die Thallium-Atome in unterschiedlicher Umgebung befinden. Eine Sorte von Tl-Atomen ist in einer η^3 -Bindungsbeziehung schwach an das π -System von Dicarbollid-Liganden gebunden, so daß Ionenpaare aus Thallium-Ionen und Di-

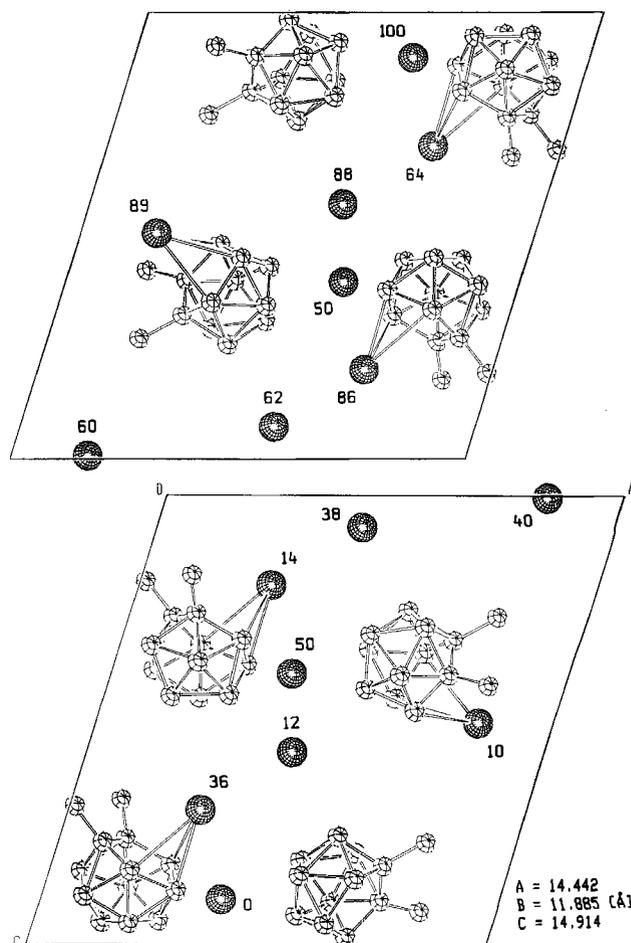


Abb. 2. Darstellung der Elementarzelle von 1 mit Angabe der Tl-Positionen; Hälften in Richtung der *b*-Achse

carbollid-Dianionen naheliegen. Die andere Sorte von Tl-Atomen besetzt ladungskompensierend einen kationischen Gitterplatz und hat keinen offensichtlichen Bezug zu Dicarbollid-Clustern. Die Abstände zwischen verschieden- oder gleichartigen Tl-Zentren sind so lang, daß bindende Wechselwirkungen auszuschließen sind. Eine Ausnahme macht ein Satz von symmetrie-äquivalenten Tl-Ionen, welche zueinander einen Abstand von 3.67 Å besitzen. Dieser Abstand liegt in einer Größenordnung, wie aus Rechnungen an $\text{Tl}_2\eta^{2+}$ für bindende Wechselwirkungen gefordert, kann jedoch auch packungsbedingt sein. Eine eindeutige Entscheidung zugunsten oder gegen eine attraktive Wechselwirkung in der Struktur von 1 ist unseres Erachtens auf der Basis der bisherigen Untersuchungen somit nicht möglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten (mit einer Ausnahme) wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510. — ¹H-NMR: Bruker AM 300 (300.1 MHz), ext. TMS. — ¹¹B-NMR: Bruker AM 300 (96.3 MHz), ext. B(OMe)₃. — CH-Analysen: Mikroanalytisches La-

boratorium Beller, Göttingen, und Analytisches Laboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Thallium-nonahydro-2,3-dimethyl-1-thalla-2,3-dicarba-closo-dodecaborat(1-) (**1**): 3.84 g (15.4 mol) Thallium(I)-ethanolat in 40 ml absol. Ethanol werden bei Raumtemp. innerhalb von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von 1.25 g (7.70 mmol) 7,8-Dimethyl-7,8-dicarba-nido-undecaboran(11)²⁶ in 30 ml absol. Ethanol versetzt. Die gelbe Suspension wird 38 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wird nacheinander mit absol. Ethanol und Diethylether sorgfältig gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Schmp. > 200 °C (Zers.) (Lit.²⁰ > 200 °C, Zers.), Ausb. 3.98 g (91%). – ¹¹B-NMR (THF): $\delta = -11.3$ (1 B), -22.8 (2 B), -25.3 (1 B), -27.4 (2 B), -32.5 ($^1J_{\text{BH}} = 145$ Hz, 2 B), -50.1 ($^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, 1 B). – ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.97$.

$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{Th}_2$ (569.2) Ber. C 8.44 H 2.66 Gef. C 8.61 H 2.75

Um geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wird eine Lösung von 0.30 g des Pulvers in 40 ml absol. Ethanol unter Rückfluß erhitzt; die heiße, blaßgelbe Lösung wird innerhalb von 4 Tagen langsam auf Raumtemp. abgekühlt, wobei 1 in gelben Nadeln auskristallisiert.

Umsetzung von 1 mit H₂O: 0.68 g **1** werden unter Argon in 35 ml H₂O suspendiert, die tiefgelbe Suspension wird erhitzt. Bei Erreichen der Rückflußtemp. bildet sich eine farblose, stark alkalische Lösung. Diese wird langsam auf Raumtemp. abgekühlt, wobei 0.35 g (52%) des Eduktes **1** tiefgelb und mikrokristallin wieder ausfallen.

$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{Th}_2$ (569.2) Ber. C 8.44 H 2.66 Gef. C 9.15 H 2.94

Thallium-decahydro-7,8-dimethyl-7,8-dicarba-nido-undecaborat(1-) (**2**): Eine Suspension von 3.16 g (5.55 mmol) **1** in 50 ml absol. Ethanol wird bei Raumtemp. mit 0.95 g 7,8-Dimethyl-7,8-dicarba-nido-undecaboran(11)²⁶ versetzt. Die entstehende farblose Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der klebrige, farblose Feststoff in 150 ml Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird bis zur Sättigungsgrenze eingengt und langsam abgekühlt. Nach 4 d bei -80 °C scheiden sich farblose Kristalle von **2** ab. Schmp. 300 °C (Zers.) (Lit.²³ 290 °C, Zers.), Ausb. 2.75 g (68%). – ¹¹B-NMR (Toluol): $\delta = -27.4$ ($^1J_{\text{BH}} = 127$ Hz, 3 B), -35.2 (2 B), -36.7 (2 B), -51.8 (1 B), -54.2 (1 B). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = -1.40$ bis -2.20 (br. m 1H, Brücken-H), 1.32 [s, 6H, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$].

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_9\text{Th}$ (365.8) Ber. C 13.13 H 4.41 Gef. C 13.43 H 4.40

*Röntgenstrukturanalyse von 1*²⁷: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å; Kristallgröße 0.40 × 0.32 × 0.08 mm; Kristall in Glaskapillare unter Ar; Gitterkonstanten nach Verfeinerung von 25 Reflexlagen mit $11^\circ < \Theta < 15^\circ$. Intensitäten mit $\omega/2\Theta$ -Scan-Methode gemessen und für LP- und Absorptionseffekte (analytisch) korrigiert. Struktur mit Patterson-Methode gelöst, mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt und verfeinert mit „Full matrix least squares“ (SHELX-Programm-System) (G. M. Sheldrick, Universität Cambridge, England, 1976). Experimentelle Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 41721-60-2 / 2: 62882-60-4 / TIOEt: 20398-06-5 / $\text{B}_9\text{H}_{11}\text{C}_2\text{Me}_2$: 62882-59-1 / Th: 7440-28-0

- ¹ J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 409.
- ² T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2063.
- ³ H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 417.
- ⁴ F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1544.
- ⁵ F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **101** (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 463.
- ⁶ S. Wang, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3308.
- ⁷ A. L. Balch, J. K. Nagle, D. E. Oram, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 454.
- ⁸ ^{a)} A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4123. – ^{b)} A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. E. Oram, P. E. Reedy, Jr., St. H. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4021.
- ⁹ ^{a)} M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **27** (1978) 2120. – ^{b)} A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2074. – ^{c)} Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749. – ^{d)} N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1357. – ^{e)} Siehe hierzu auch Lit.⁶⁻⁸.
- ¹⁰ K. R. Mann, J. G. Gordon II, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3553.
- ¹¹ P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.
- ¹² O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **8** (1989) 346.
- ¹³ H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 243.
- ¹⁴ H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- ¹⁵ J. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1688.
- ¹⁶ H. G. von Schnering, Diskussionsbeitrag.
- ¹⁷ C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 5924.
- ¹⁸ P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.
- ¹⁹ ^{a)} H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 737. – ^{b)} H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2373.
- ²⁰ J. L. Spencer, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1178.
- ²¹ Das Produkt ist noch Kalium-haltig.
- ²² Bei geringstem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit bildet sich ein Niederschlag von lichtempfindlichem Thallium(I)-hydroxid.
- ²³ J. Smith, G. Allender, H. D. Smith, Jr., *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1814.
- ²⁴ W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 15. Aufl., VEB-Verlag Technik, Berlin 1983.
- ²⁵ Eine η^3 -Koordination wird bei Dicarbolid-Komplexen von p-Block-Elementen des öfteren beobachtet, z.B. ^{a)} P. Jutzi, P. Galow, S. Abu-Orabi, A. M. Arif, A. H. Cowley, *Organometallics* **6** (1987) 1024; ^{b)} N. S. Hosmane, J. S. Fagner, H. Zhu, U. Siriwardane, J. A. Maguire, G. Zhang, B. S. Pinkston, *Organometallics* **8** (1989) 1769, dort weitere Zitate.
- ²⁶ R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1642.
- ²⁷ Weitere Einzelheiten zur Struktur von **1** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54676, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[212/90]