

# (1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)dithallium – Synthese und Kristallstruktur: Ein Beitrag zur Diskussion von nichtklassischen Thallium-Thallium-Wechselwirkungen

Peter Jutzi<sup>\*a</sup>, Jörg Schnittger<sup>a</sup> und Mike B. Hursthouse<sup>b</sup>

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1

Department of Chemistry, Queen Mary College<sup>b</sup>,  
Mile End Road, London E1 4NS

Eingegangen am 22. Januar 1991

**Key Words:** Nonclassical Tl(I)-Tl(I) interactions / Thallium, fulvalene complex / (Cyclopentadienyl)thallium complex / 5,5'-Pentafulvalene, 1,1',3,3'-tetra-*tert*-butyl-dithallium

## (1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalene)dithallium – Synthesis and Crystal Structure: a Contribution to the Discussion of Nonclassical Tl(I)-Tl(I) Interactions

Reaction of 1,1',3,3'-tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalenediyl dilithium with stoichiometric amounts of thallium chloride affords the dinuclear complex ( $\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$ )Tl<sub>2</sub> (**2**). Compound **2** is air- and moisture-sensitive, and photolabile. It crystallizes in the space group  $P\bar{1}$  and consists of two (cyclopentadienyl)thallium units which are connected by a central C-C bond and twisted against each other by 70°. The

monomeric units of **2** form a two-dimensional polymer with a zick-zack chain of Tl atoms and a periphery of substituted cyclopentadienyl ligands. Rather short Tl-Tl contacts of 3.760 and 3.998 Å are formed within a dimeric substructure. The geometry of the cyclopentadienyl ligands around the shortest Tl-Tl bond is similar to that predicted by the theory for weak Tl-Tl interactions.

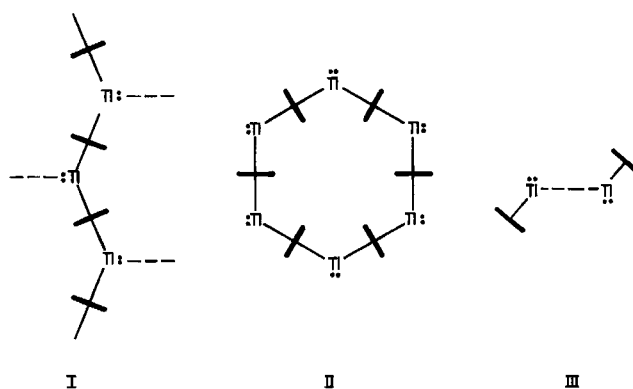
(Cyclopentadienyl)thallium(I)-Verbindungen besitzen in der elementorganischen Chemie ein hohes Synthesepotential. Als Cyclopentadienyl (Cp)-Überträger werden sie zur Synthese von Verbindungen eingesetzt, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind<sup>1-8</sup>. Darüber hinaus sind (Cyclopentadienyl)thallium(I)-Verbindungen auch von bindungstheoretischem Interesse. So stellt sich zum einen die Frage nach der stereochemischen Aktivität des am Thallium lokalisierten Elektronenpaares, zum anderen beleben überraschend kurze Tl-Tl-Abstände, wie sie in den Kristallstrukturen einiger dieser Verbindungen gefunden werden, die aktuelle Diskussion über die Existenz oder Nichtexistenz von nichtklassischen bindenden Wechselwirkungen zwischen  $d^{10}s^2$ -konfigurierten Zentren.

Die bisher bekannten Cp-Tl-Verbindungen lassen sich bezüglich ihrer Kristallstruktur drei verschiedenen Typen zuordnen. Am häufigsten sind Strukturen, in welchen monomere Cp-Tl-Einheiten zu polymeren Zick-Zack-Ketten mit Cp-Tl-Cp-Tl-Abfolge assoziiert sind (Typ I). Dieses Prinzip ist beispielsweise in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}^9$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Tl}^{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\text{Tl}^{11}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Tl}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Tl}^{12}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2\text{Tl}^{13}$  sowie in einer Modifikation von  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Tl}^{13}$  realisiert. Zwischen den Cp-Normalen treten an den jeweiligen Tl-Atomen Winkel zwischen 100 und nahezu 180° auf; hierdurch wird dem freien Elektronenpaar am Thallium in der Regel Raum für eine stereochemische Aktivität geboten. Die Thallium-Thallium-Abstände innerhalb einer Kette sind zu groß für bindende Wechselwirkungen: der kürzeste Abstand zwischen Tl-Atomen

aus benachbarten Ketten liegt mit 3.99 Å in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}^{14}$  vor.

Eine vom polymeren Bauprinzip abweichende Kristallstruktur ist bei Cp-Tl-Verbindungen weit seltener. So wird für die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{Tl}^{11}$  ein cyclisches Hexamer mit alternierender Abfolge von Tl- und Cp-Einheiten gefunden (Typ II). Eine intramolekulare bindende Wechselwirkung von Tl-Atomen ist in dieser Anordnung ausgeschlossen; intermolekulare Kontakte sind nicht beschrieben. Die Möglichkeit einer stereochemischen Aktivität der freien Elektronenpaare ist allerdings gegeben.

Eine gänzlich neue Variante der Anordnung von Cp-Tl-Einheiten wird in der Kristallstruktur einer weiteren Modifikation von  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Tl}^{15}$  beobachtet. Hier wird das Prinzip der alternierenden Abfolge von Tl- und Cp-Einheiten

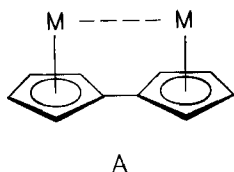


ten durchbrochen; es treten Dimere als Grundeinheiten auf mit der Abfolge Cp–Tl–Tl–Cp (Typ III). Der Abstand zwischen den Thallium-Atomen ist mit 3.632 Å überraschend kurz.

Die Bindung zwischen dem  $\pi$ -System der Cp-Liganden und dem jeweiligen Thallium-Atom variiert von Fall zu Fall, wenn man den Abstand zwischen diesen Einheiten als Maßstab zugrundelegt. Eine überwiegend elektrostatische Wechselwirkung wird für den Fall des (Cyclopentadienyl)thalliums,  $C_5H_5Tl$ , diskutiert [Abstand Tl–Cp(Ringzentrum) 3.19 Å], wohingegen die Cp–Tl-Bindung in  $C_5(CH_2C_6H_5)_2Tl$  als größtenteils kovalent beschrieben wird [Abstand Tl–Cp(Ringzentrum) 2.494 Å].

Nichtklassische Tl–Tl-Wechselwirkungen in Molekülverbindungen und im Kristall sind kürzlich ausführlich theoretisch behandelt worden<sup>16,17</sup>. Nach diesen Rechnungen liegt der im  $C_5(CH_2C_6H_5)_2Tl$ -Dimeren gefundene Tl–Tl-Abstand eindeutig im Bereich schwacher Bindungen.

Im Rahmen unserer experimentellen Arbeiten an  $\pi$ -Komplexen mit einem Hauptgruppenelement als Zentralatom hatten wir uns zur Aufgabe gemacht, durch die Wahl geeigneter  $\pi$ -Liganden günstige geometrische Voraussetzungen für nichtklassische Wechselwirkungen zu schaffen. In diesem Zusammenhang berichteten wir kürzlich über die Kristallstruktur von Thallium-nonahydro-2,3-dimethyl-1-thalla-2,3-dicarba-closo-dodecaborat,  $Tl_2B_9H_9C_2Me_2$ ; hier fanden wir einen Abstand von 3.67 Å zwischen zwei Thallium-Kationen<sup>18</sup>. Auf der Suche nach weiteren geeigneten  $\pi$ -Liganden erschien uns das Pentafulvalen-System vielversprechend. Hier sind zwei Cyclopentadienyl- $\pi$ -Systeme über eine  $\sigma$ -Bindung so nahe benachbart, daß Metall-Metall-Wechselwirkungen möglich sein sollten; Voraussetzung ist allerdings, daß die entsprechenden Metalle jeweils auf der gleichen Seite der  $\pi$ -Systeme, also *cis*-ständig, angeordnet sind (siehe A).



Für eine derartige Konstellation (allerdings mit Metall–Metall- $\sigma$ -Bindung) gibt es in der Übergangsmetall-Chemie mehrere Beispiele<sup>19</sup>.

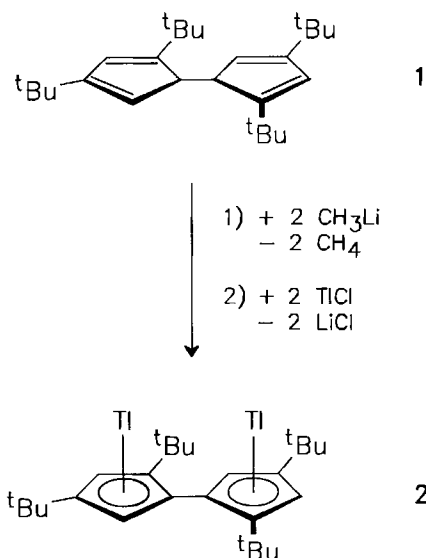
In der Thallium-Chemie ist der einfachste Pentafulvalen-Komplex,  $C_{10}H_8Tl_2$ , erst kürzlich durch Reaktion von 1,1'-Dihydropentafulvalen mit zwei Äquivalenten Thalliumethanolat dargestellt worden<sup>5</sup>. Diese Verbindung ist in allen gängigen Solventien unlöslich und fällt bei der Synthese in amorpher Form an, so daß keine Informationen zur Kristallstruktur vorliegen. Gute Voraussetzungen für eine lösliche Dithallium-Verbindung liefert das von Hafner erstmals synthetisierte 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (1), da der Einbau von vier *tert*-Butylgruppen die Löslichkeit entscheidend verbessern sollte<sup>20</sup>. Darüber hinaus machen die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten in 1- und 1'-Stellung eine Rotation um die zentrale C–C-Bindung und

damit die *cis-trans*-Isomerisierung eines entsprechenden Dimetall-Komplexes unmöglich.

Wir beschreiben im folgenden die Synthese und die Kristallstruktur von (1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)dithallium (2).

### Ergebnisse

Im Gegensatz zur Darstellung von (Pentafulvalen)dithallium führt die Umsetzung von 1 mit doppelt äquimolaren Mengen Thalliumethanolat nicht zum Erfolg. Offensichtlich ist die Acidität der allylständigen Protonen in 1 soweit herabgesetzt, daß eine schwache Base wie TIOEt keine Deprotonierung bewirken kann. Setzt man jedoch das durch Reaktion von 1 mit Methylithium in Diethylether erhaltene Dilithiumsalz von 1 in Toluol mit Thalliumchlorid um, so beobachtet man beim Erwärmen auf  $-30^\circ C$  eine Braunfärbung der Suspension. Nach weiterem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung unter Lichtausschluß erhält man 2 in Form farbloser, bisweilen gelboranger Rauten. Die Ausbeute ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan mit 16% relativ niedrig<sup>21</sup>.



2 ist im Einklang mit seinem unsubstituierten Analogon luft- und feuchtigkeitsempfindlich; es schmilzt ohne Zersetzung bei  $102^\circ C$ . Lösungen von 2 in Hexan, Toluol oder Diethylether sind extrem photolabil. Bemerkenswert ist die gute Löslichkeit der Verbindung selbst in unpolaren Solventien wie Hexan oder Pentan. Dieses Verhalten unterscheidet 2 deutlich vom unsubstituierten Analogon  $C_{10}H_8Tl_2$ .

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von 2 zeigt zwei relativ breite Signale für die beiden unterschiedlich am Ring lokalisierten *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.32$  und  $1.44$  im Verhältnis 1:1 sowie zwei breite Multipletts für die Ringprotonen bei  $\delta = 5.61$  und  $5.95$ ; eine  $^2J_{Tl,H}$ -Kopplung zu den Ringprotonen des Fulvalengerüsts oder eine  $^4J_{Tl,H}$ -Kopplung zu den Protonen der *tert*-Butylgruppen wird nicht beobachtet. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der primären Koh-

lenstoff-Atome der *tert*-Butylgruppen an den Basisfünfringen bei  $\delta = 34.93$  und  $35.70$ , die Resonanzen der quartären Kohlenstoff-Atome bei  $\delta = 34.13$  und  $35.74$  und die Signale der Gerüstkohlenstoff-Atome des Fulvalenliganden zwischen  $\delta = 101.48$  und  $112.46$ . Im Massenspektrum von **2** tritt das Molekül-Ion ( $m/z = 762$ ) mit einer Intensität von  $4.8\%$  auf. Das Thallium-Isotop  $^{205}\text{Tl}^+$  bildet den Basispeak.

**Molekül- und Kristallstruktur von 2**

Daten zur Kristallstruktur von **2** sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Verbindung **2** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der erwarteten Zusammensetzung. In seiner räumlichen Struktur ist jedes Molekül eher als ein System aus zwei (Cyclopentadienyl)thallium-Fragmenten zu verstehen, die miteinander über eine C–C-Bindung verknüpft sind (siehe Abb. 1). Hierbei sind die Cyclopentadienylring-Ebenen um diese Bindung gegeneinander verdreht; der Drehwinkel be-

Tab. 1. Daten zur Strukturanalyse von **2**<sup>a(23)</sup>

Summenformel  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Tl}_2$ ; Molmasse  $436.05$  g/mol; Gitterkonstanten  $a = 11.301(1)$ ,  $b = 9.371(1)$ ,  $c = 13.453(2)$  Å,  $\alpha = 105.078(3)$ ,  $\beta = 101.414(2)$ ,  $\gamma = 95.628(3)^\circ$ ; Zellvolumen  $1331.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.93$  g/cm<sup>3</sup>; Linearer Absorptionskoeffizient  $116.27$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 728$ ; Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer Nicolet P2<sub>1</sub>; Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å; Meßtemperatur  $298$  K; Meßbereich  $1.5 \leq \theta \leq 25^\circ$ ;  $h, k, l$ -Grenzen  $0 \rightarrow 14$ ,  $-12 \rightarrow 12$ ,  $-16 \rightarrow 16$ ; Absorptionskorrektur semiempirisch; Zahl der gemessenen Reflexe  $4811$ , davon unabhängige  $3184$  mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ; Strukturaufklärung mit Patterson-Methode; Full-Matrix-Verfeinerung, alle Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoffatome an berechneten Positionen mit fixem  $U = 0.08$  Å<sup>2</sup>; Anzahl der verfeinerten Parameter  $253$ ; Reflex:Parameter-Verhältnis  $12.6:1$ ;  $R = 0.0552$ ;  $R_w = 0.0552$  mit  $w = 1/[\sigma^2(F_o)]$ .

<sup>a</sup>) Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) von **2**

|       | x          | y          | z         | U equ.  |
|-------|------------|------------|-----------|---------|
| Tl(1) | 1429 (1)   | 771 (1)    | 4155 (1)  | 62 (1)  |
| Tl(2) | 5443 (1)   | -1021 (1)  | 3762 (1)  | 56 (1)  |
| C(1)  | 2382 (15)  | -269 (18)  | 2469 (13) | 30 (6)  |
| C(2)  | 1472 (15)  | 560 (19)   | 2107 (13) | 31 (6)  |
| C(3)  | 338 (16)   | -236 (20)  | 2089 (14) | 36 (6)  |
| C(4)  | 497 (16)   | -1559 (18) | 2426 (13) | 33 (6)  |
| C(5)  | 1791 (14)  | -1578 (19) | 2658 (12) | 31 (6)  |
| C(6)  | 1609 (17)  | 1993 (21)  | 1755 (16) | 44 (7)  |
| C(7)  | 352 (20)   | 2202 (24)  | 1161 (18) | 59 (19) |
| C(8)  | 2134 (23)  | 3405 (25)  | 2728 (19) | 67 (11) |
| C(9)  | 2497 (21)  | 1920 (25)  | 1015 (18) | 62 (10) |
| C(10) | -482 (16)  | -2768 (20) | 2397 (14) | 37 (7)  |
| C(11) | -1693 (22) | -2162 (29) | 2543 (22) | 80 (12) |
| C(12) | -705 (26)  | -3986 (30) | 1331 (23) | 88 (13) |
| C(13) | -62 (24)   | -3555 (29) | 3309 (22) | 82 (12) |
| C(14) | 3735 (16)  | 58 (20)    | 2564 (13) | 37 (7)  |
| C(15) | 4479 (14)  | 1319 (20)  | 3289 (13) | 33 (6)  |
| C(16) | 5652 (16)  | 1428 (20)  | 3057 (13) | 35 (7)  |
| C(17) | 5625 (16)  | 184 (21)   | 2178 (13) | 39 (7)  |
| C(18) | 4439 (15)  | -678 (20)  | 1851 (13) | 36 (7)  |
| C(19) | 4043 (18)  | -2099 (22) | 898 (15)  | 45 (7)  |
| C(20) | 5075 (20)  | -2286 (27) | 291 (17)  | 64 (19) |
| C(21) | 2878 (22)  | -1933 (27) | 134 (19)  | 67 (19) |
| C(22) | 3773 (26)  | -3533 (27) | 1257 (20) | 78 (12) |
| C(23) | 6695 (20)  | 2780 (25)  | 3585 (16) | 55 (8)  |
| C(24) | 6736 (28)  | 3379 (35)  | 4816 (23) | 99 (15) |
| C(25) | 7956 (26)  | 2364 (35)  | 3426 (24) | 95 (15) |
| C(26) | 6410 (28)  | 4058 (34)  | 3122 (24) | 96 (15) |

Tab. 3. Bindungslängen (Å) in **2**

|              |           |             |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| C(1)–Tl(1)   | 2.698(18) | C(2)–Tl(1)  | 2.721(19) |
| C(3)–Tl(1)   | 2.680(20) | C(4)–Tl(1)  | 2.687(20) |
| C(5)–Tl(1)   | 2.695(20) | C(14)–Tl(2) | 2.710(20) |
| C(15)–Tl(2)  | 2.705(20) | C(16)–Tl(2) | 2.708(21) |
| C(17)–Tl(2)  | 2.690(19) | C(18)–Tl(2) | 2.711(20) |
| Tl(2)–Tl(2a) | 3.760(6)  | C(2)–C(1)   | 1.433(23) |
| C(5)–C(1)    | 1.444(24) | C(14)–C(1)  | 1.502(25) |
| C(3)–C(2)    | 1.411(24) | C(6)–C(2)   | 1.540(26) |
| C(4)–C(3)    | 1.442(24) | C(5)–C(4)   | 1.437(23) |
| C(10)–C(4)   | 1.490(24) | C(7)–C(6)   | 1.543(29) |
| C(8)–C(6)    | 1.566(30) | C(9)–C(6)   | 1.541(29) |
| C(11)–C(10)  | 1.561(31) | C(12)–C(10) | 1.540(33) |
| C(13)–C(10)  | 1.607(30) | C(15)–C(14) | 1.392(24) |
| C(18)–C(14)  | 1.447(24) | C(16)–C(15) | 1.420(25) |
| C(17)–C(16)  | 1.421(25) | C(23)–C(16) | 1.552(27) |
| C(18)–C(17)  | 1.418(25) | C(19)–C(18) | 1.544(26) |
| C(20)–C(19)  | 1.549(29) | C(21)–C(19) | 1.550(30) |
| C(22)–C(19)  | 1.566(31) | C(24)–C(23) | 1.593(36) |
| C(25)–C(23)  | 1.555(36) | C(26)–C(23) | 1.520(36) |

Tab. 4. Bindungswinkel (°) in **2**

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(2)–Tl(1)–C(1)   | 30.7(5)   | C(3)–Tl(1)–C(1)   | 49.9(5)   |
| C(3)–Tl(1)–C(2)   | 30.3(5)   | C(4)–Tl(1)–C(1)   | 51.2(6)   |
| C(4)–Tl(1)–C(2)   | 51.6(6)   | C(4)–Tl(1)–C(3)   | 31.2(5)   |
| C(5)–Tl(1)–C(1)   | 31.1(5)   | C(5)–Tl(1)–C(2)   | 51.3(6)   |
| C(5)–Tl(1)–C(3)   | 50.6(6)   | C(5)–Tl(1)–C(4)   | 31.0(5)   |
| C(15)–Tl(2)–C(14) | 29.8(5)   | C(16)–Tl(2)–C(14) | 49.9(5)   |
| C(16)–Tl(2)–C(15) | 30.4(5)   | C(17)–Tl(2)–C(14) | 50.3(6)   |
| C(17)–Tl(2)–C(15) | 50.3(6)   | C(17)–Tl(2)–C(16) | 30.5(5)   |
| C(18)–Tl(2)–C(14) | 31.0(5)   | C(18)–Tl(2)–C(15) | 50.4(6)   |
| C(18)–Tl(2)–C(16) | 50.4(6)   | C(18)–Tl(2)–C(17) | 30.4(5)   |
| C(2)–C(1)–Tl(1)   | 75.6(10)  | C(5)–C(1)–Tl(1)   | 74.4(10)  |
| C(5)–C(1)–C(2)    | 109.3(15) | C(14)–C(1)–Tl(1)  | 120.3(11) |
| C(11)–C(1)–C(2)   | 127.0(16) | C(14)–C(1)–C(5)   | 123.5(15) |
| C(1)–C(2)–Tl(1)   | 73.8(10)  | C(3)–C(2)–Tl(1)   | 73.3(11)  |
| C(3)–C(2)–C(1)    | 105.9(16) | C(6)–C(2)–Tl(1)   | 119.6(12) |
| C(6)–C(2)–C(1)    | 130.2(15) | C(6)–C(2)–C(3)    | 123.9(16) |
| C(2)–C(3)–Tl(1)   | 76.5(11)  | C(4)–C(3)–Tl(1)   | 74.7(11)  |
| C(4)–C(3)–C(2)    | 111.3(16) | C(3)–C(4)–Tl(1)   | 74.1(11)  |
| C(5)–C(4)–Tl(1)   | 74.8(10)  | C(5)–C(4)–C(3)    | 105.8(15) |
| C(10)–C(4)–Tl(1)  | 122.5(12) | C(10)–C(4)–C(3)   | 127.1(17) |
| C(10)–C(4)–C(5)   | 126.6(16) | C(1)–C(5)–Tl(1)   | 74.6(10)  |
| C(4)–C(5)–Tl(1)   | 74.2(10)  | C(4)–C(5)–C(1)    | 107.7(15) |
| C(7)–C(6)–C(2)    | 109.7(16) | C(8)–C(6)–C(2)    | 111.1(17) |
| C(8)–C(6)–C(7)    | 109.0(17) | C(9)–C(6)–C(2)    | 111.4(16) |
| C(9)–C(6)–C(7)    | 108.6(18) | C(9)–C(6)–C(8)    | 106.9(18) |
| C(11)–C(10)–C(4)  | 111.9(17) | C(12)–C(10)–C(4)  | 108.5(17) |
| C(12)–C(10)–C(11) | 110.2(19) | C(13)–C(10)–C(4)  | 111.1(16) |
| C(13)–C(10)–C(11) | 108.2(18) | C(13)–C(10)–C(12) | 106.8(19) |
| C(1)–C(14)–Tl(2)  | 124.6(12) | C(15)–C(14)–Tl(2) | 74.9(11)  |
| C(15)–C(14)–C(1)  | 123.0(16) | C(18)–C(14)–Tl(2) | 74.5(10)  |
| C(18)–C(14)–C(1)  | 127.8(16) | C(18)–C(14)–C(15) | 108.5(16) |
| C(14)–C(15)–Tl(2) | 75.3(11)  | C(16)–C(15)–Tl(2) | 74.9(11)  |
| C(16)–C(15)–C(14) | 108.8(16) | C(15)–C(16)–Tl(2) | 74.7(11)  |
| C(17)–C(16)–Tl(2) | 74.0(11)  | C(17)–C(16)–C(15) | 107.5(16) |
| C(23)–C(16)–Tl(2) | 123.1(13) | C(23)–C(16)–C(15) | 125.0(17) |
| C(23)–C(16)–C(17) | 127.1(18) | C(16)–C(17)–Tl(2) | 75.5(11)  |
| C(18)–C(17)–Tl(2) | 75.6(11)  | C(18)–C(17)–C(16) | 108.8(17) |
| C(14)–C(18)–Tl(2) | 74.5(10)  | C(17)–C(18)–Tl(2) | 74.0(10)  |
| C(17)–C(18)–C(14) | 106.4(16) | C(19)–C(18)–Tl(2) | 117.7(13) |
| C(19)–C(18)–C(14) | 129.4(17) | C(19)–C(18)–C(17) | 124.1(17) |
| C(20)–C(19)–C(18) | 109.2(17) | C(21)–C(19)–C(18) | 109.7(17) |
| C(21)–C(19)–C(20) | 108.3(18) | C(22)–C(19)–C(18) | 111.7(17) |
| C(22)–C(19)–C(20) | 109.0(19) | C(22)–C(19)–C(21) | 108.9(20) |
| C(24)–C(23)–C(16) | 109.6(19) | C(25)–C(23)–C(16) | 111.8(20) |
| C(25)–C(23)–C(24) | 110.0(21) | C(26)–C(23)–C(16) | 109.1(19) |
| C(26)–C(23)–C(24) | 106.2(23) | C(26)–C(23)–C(25) | 109.9(23) |

trägt  $70^\circ$ . Die relativ lange C(1)–C(14)-Bindung entspricht mit  $1.502$  Å einer C–C-Einfachbindung. Wie erwartet verhindern die sperrigen *tert*-Butylgruppen in 1- und 1'-Position eine weitergehende Verdrillung um die zentrale C–C-Achse. Eine wenn auch verzerrte *cis*-Anordnung der Tl-Atome bleibt somit zwangsläufig erhalten. Die C–C-Abstände innerhalb der Cp-Ringe differieren nur wenig und sind etwa  $1.4$  Å lang. Jeder Cp-Ligand ist zum entsprechenden Thallium-Atom nahezu ideal pentahapto-kordiniert. Für die beiden Cp–Tl-Einheiten im Molekül sind die je-

weiligen Tl–C-Distanzen allerdings unterschiedlich groß: man findet zu Tl(1) Abstände von etwa 2.68 Å, zu Tl(2) von etwa 2.72 Å. Entsprechend unterscheiden sich auch die Distanzen vom Tl-Atom zum Mittelpunkt des jeweiligen Cp-Ringes mit 2.40 bzw. 2.42 Å. Die insgesamt vergleichsweise kurzen Abstände [noch kürzer als in  $C_5(CH_2C_6H_5)_5Tl$ : 2.494 Å<sup>15</sup>] sprechen für hauptsächlich kovalente Tl–Cp-Wechselwirkungen. Innerhalb einer Moleküleinheit von **2** beträgt der Tl(1)–Tl(2)-Abstand 5.065 Å, was eindeutig einer nichtbindenden Situation entspricht. Man gewinnt sogar den Eindruck, als gingen die Tl-Atome sich so weit wie möglich aus dem Weg.

In Abb. 2 wird gezeigt, wie die Moleküleinheiten von **2** im Kristall zueinander orientiert sind. Man erkennt eine zentrale Zick-Zack-Kette aus Tl-Atomen mit den zugehörigen Cp-Liganden als organischer Peripherie. Die Tl–Tl-Abstände innerhalb der gewinkelten Kette sind unterschiedlich lang (3.760, 3.998 und 4.625 Å). Die kürzesten Abstände findet man intermolekular in einer dimeren Einheit, die durch zwei sich etwas versetzt gegenüberliegende Moleküle von **2** aufgebaut wird. Derartig dimere Einheiten sind im Kristall nebeneinander angeordnet und bauen so eine zwei-dimensionale polymere Struktur auf.

Der kürzeste Tl–Tl-Abstand von 3.760 Å wird zwischen den Tl-Atomen Tl(2a) und Tl(2d) innerhalb der dimeren Einheit beobachtet. Besonderes Augenmerk verdient die Orientierung der zugehörigen Cp-Liganden zur Tl(2a)–Tl(2d)-Verbindungsline. Die Cp-Liganden befinden sich in einer *trans*-Anordnung; der Winkel zwischen den Cp-Ring-Normalen und dem Tl(2a)–Tl(2d)-Vektor beträgt 101.9°. Somit sind die geometrischen Verhältnisse in der Cp–Tl(2a)–Tl(2d)–Cp-Untereinheit denjenigen im dimeren (Pentabenzylcyclopentadienyl)thallium<sup>15</sup> (siehe Typ III) sehr ähnlich.

Von Janiak und Hoffmann sind die energetisch günstigsten geometrischen Parameter für nichtklassische Tl–Tl-Wechselwirkungen in assoziierten Cyclopentadienylthallium-Einheiten berechnet worden<sup>16,17</sup>. Danach entsprechen ein Tl–Tl-Abstand von etwa 3.7 Å und eine *trans*-Stellung der Cp-Liganden bei einem Cp–Tl–Tl-Winkel von etwa 120° einer optimalen Konstellation. Die Überlappungspopulation einer Tl–Tl-Bindung vom 3.7 Å Länge wurde zu 0.36 berechnet. Die experimentell gefundene Anordnung im Kristall von **2** und von  $C_5(CH_2C_6H_5)_5Tl$  kommt den Ergebnissen aus den Rechnungen sehr nahe<sup>16,17</sup>.

Es wurde schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß in den Festkörperstrukturen von (Cyclopentadienyl)indium(I)- und -thallium(I)-Verbindungen van-der-Waals-Kontakte zwischen den organischen Liganden durchaus strukturbestimmend sein können<sup>17,22</sup>. Dies gilt auch für die Kristallstruktur von **2**. So zeigen Kalottenmodelle der Polymer-Struktur von **2**, daß sich die organischen Liganden wie eine „Haut“ um die zentrale Kette aus Thallium-Atomen legen.

Auf der Basis der bisherigen Untersuchungen bleibt man den endgültigen Beweis für eine bindende Tl–Tl-Wechselwirkung in der Festkörperstruktur von **2** schuldig. Dennoch überrascht, daß eine von der Theorie geforderte Geometrie durch das Experiment belegt wird. Ein Tl–Tl-Abstand von etwa 3.7 Å ist entschieden kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien und nur um etwa 0.3 Å länger als derjenige im metallischen Thallium.

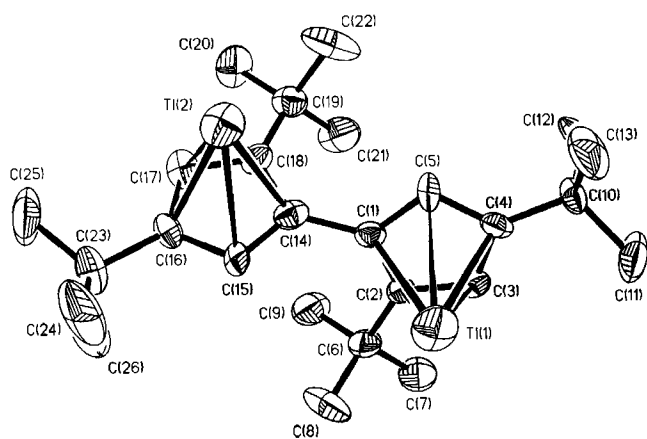


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**

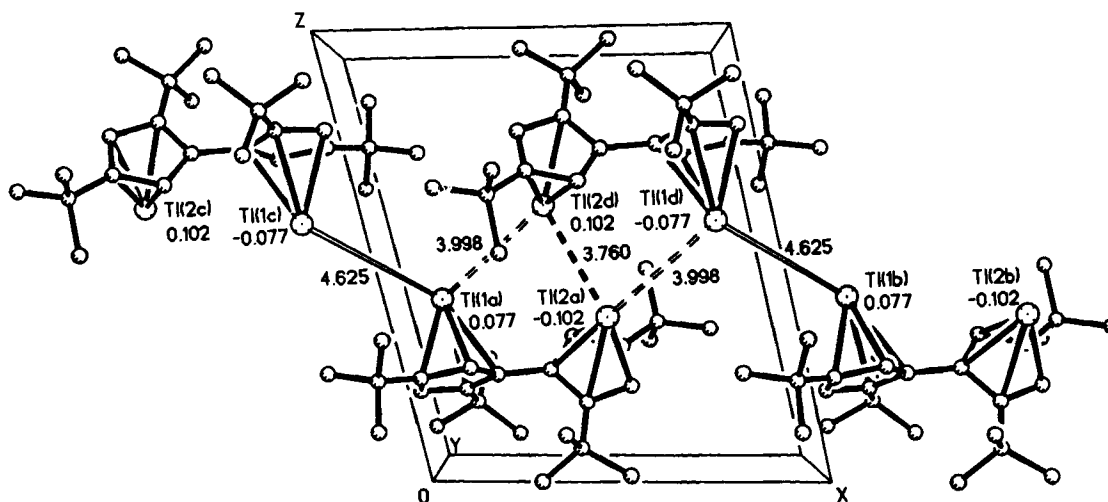


Abb. 2. Assoziation von **2** im Kristall

(1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)dithallium

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

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte unkorrigiert: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparat, Probenröhrchen abgeschmolzen. — NMR (Bruker AM 300):  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz) ext. TMS,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.4 MHz) ext. TMS. — MS: Finnigan MAT 311 A (70 eV, 300  $\mu\text{A}$  Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

(1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)dithallium (**2**): Zu einer auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 4.10 g (11.6 mmol) **1** in 50 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 23.6 mmol Methylithium in Diethylether. Man erwärmt auf Raumtemp., entfernt das Solvens i. Vak., versetzt mit 50 ml Toluol und kühlt auf  $-80^\circ\text{C}$ . Anschließend tropft man unter Lichtausschluß eine Suspension von 5.70 g (28.0 mmol) Thalliumchlorid in 30 ml Toluol zu, erwärmt auf Raumtemp. und rührt noch 24 h. Die Lösung wird mehrmals filtriert, das Solvens i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen. Die Lösung wird nochmals i. Vak. eingengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. **2** kristallisiert in farblosen bis gelborangen Rauten. Ausb. 1.37 g (16%), Schmp.  $102^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.32, 1.44$  (2 s,  $2 \times 18 \text{ H}$ ,  $2 \times 2' \text{ Bu}$ ), 5.61, 5.95 (m,  $2 \times 2 \text{ Cp-H}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.13, 35.74$  ( $\text{CMe}_3$ ), 34.93, 35.70 ( $\text{CMe}_3$ ), 101.48, 101.82, 102.17, 112.46 (C-Ring). — MS [ $m/z$  (rel. Int. %)]:  $\text{M}^+$  762 (4.8),  $\text{M}^+ - \text{TI}$  558 (3.8),  $\text{M}^+ - \text{TI} - \text{CMe}_3$  501 (7.2),  $^{205}\text{Tl}^+$  205 (100.0),  $^{203}\text{Tl}^+$  203 (42.3),  $\text{CMe}_3^+$  57 (44.8).

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Tl}_2$  (761.3) Ber. C 41.01 H 5.30 Gef. C 43.05 H 6.00

CAS-Registry-Nummern

1: 118657-79-7 / 2: 133322-99-3 / TICI: 7791-12-0

- <sup>1)</sup> A. G. Lee, *Organomet. React.* **5** (1975) 1.
- <sup>2)</sup> G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 517.
- <sup>3)</sup> B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **4** (1985) 688.
- <sup>4)</sup> M. B. Freeman, L. G. Sneddon, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5194.
- <sup>5)</sup> W. C. Spink, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) C 1.
- <sup>6)</sup> M. D. Rausch, W. C. Spink, B. G. Conway, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **383** (1990) 227.
- <sup>7)</sup> P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4228.
- <sup>8)</sup> T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 197.
- <sup>9)</sup> E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **199** (1963) 1087.
- <sup>10)</sup> H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C 57.
- <sup>11)</sup> S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987) C 1.
- <sup>12)</sup> H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich, L. Esser, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1811.
- <sup>13)</sup> H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 7.
- <sup>14)</sup> R. Blom, H. Werner, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 293.
- <sup>15)</sup> H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- <sup>16)</sup> C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1688.
- <sup>17)</sup> C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5924.
- <sup>18)</sup> P. Jutzi, D. Wegener, M. B. Hursthouse, *Chem. Ber.* **124** (1991) 295.
- <sup>19)</sup> P. Jutzi, J. Schnittger, *Chem. Ber.* **122** (1989) 629.
- <sup>20)</sup> R. Brand, H. P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 5131.
- <sup>21)</sup> Die zweifache Metallierung von 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**) erfolgt durch Reaktion mit stöchiometrischen Mengen Methylithium in Diethylether. Erfahrungsgemäß ist diese Umsetzung nicht vollständig, die Rohausbeute an **2** beträgt etwa 40%.
- <sup>22)</sup> H. G. von Schnering, DFG-Meeting, Bonn 1989.
- <sup>23)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur von **2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55229, der Autorennamen und des Zitatenzitates angefordert werden.

[47/91]