

DARSTELLUNG VON DIMETHYLTHALLIUM-, -ZINN- UND -BLEIVERBINDUNGEN DURCH ANIONENAUSTAUSCH MIT THALLIUM(I)-SALZEN

U. KNIPS und F. HUBER *

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. September 1975)

Summary

Various dimethylthallium compounds $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$ ($\text{X} = \text{OCOCH}_3^-$) and $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{malonate, succinate, maleate, fumarate, CO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), of which some have not yet been described, were prepared in high yields (>80%) by anion exchange from $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$ and the appropriate thallium(I)-compound. With thallium(I)-compounds the exchange reaction led to higher yields and was more convenient than the two-step Ag_2O method, which is normally used for the preparation of the acetate. In the same manner $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) and $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOCOCH}_3]_2\text{O}$ were prepared.

Zusammenfassung

Eine Reihe von teils noch nicht beschriebenen Dimethylthalliumverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$ ($\text{X} = \text{OCOCH}_3^-$) bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Malonat, Succinat, Maleat, Fumarat, CO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) konnten mit hohen Ausbeuten (>80%) durch Anionenaustausch aus $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$ und der entsprechenden Thallium(I)-Verbindung dargestellt werden. Bei Benutzung von Thallium(I)-Verbindungen führt die Austauschreaktion zu höheren Ausbeuten und ist bequemer durchzuführen als die zweistufige Ag_2O -Methode, die üblicherweise zur Darstellung des Acetats angewendet wird. Auf gleiche Weise liessen sich $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) und $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOCOCH}_3]_2\text{O}$ darstellen.

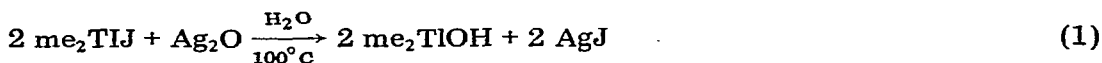
Einleitung

Diorganothalliumverbindungen R_2TlX werden sehr häufig durch Anionenaustausch aus R_2TlHal ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, J}$) mit AgX dargestellt [1]; dabei wird in den meisten Fällen R_2TlHal zunächst mit feuchtem Silberoxid in R_2TlOH umgewandelt und dieses dann mit der entsprechenden Säure HX neutralisiert. Bei

Versuchen, me_2TlOAc ($\text{me} = \text{CH}_3$, OAc^*) auf diese Weise herzustellen, erhielten wir meist nur unbefriedigende Ausbeuten und fanden daraufhin, dass der Anionenaustausch mittels TIX vollständiger, bequemer und zeitsparender abläuft. Neben me_2TlOAc konnten wir mit diesem im Prinzip schon lange bekannten [2], jedoch nur selten genutzten Verfahren auch einige neue Dimethylthalliumverbindungen gewinnen; es liess sich auf die Darstellung des $\text{me}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ und des in wasserfreier Form bislang unbekanntes $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ übertragen.

Ergebnisse und Diskussion

Dimethylthalliumacetat, me_2TlOAc , und andere Dimethylthalliumcarboxylate wurden zuerst durch Umsetzung von me_2TlOH (bzw. auch von Carbonat, das durch CO_2 -Aufnahme leicht aus me_2TlOH hervorgeht) mit den entsprechenden Carbonsäuren dargestellt [3–5]. me_2TlOH wird aus me_2TlJ [6] gemäss Gl. 1 gewonnen [1,7,8].



Als Gesamtausbeute an me_2TlOAc wurde 69.56% d. Th., bezogen auf me_2TlJ , angegeben [3]; über Ausbeuten bei Verwendung von me_2TlCl bzw. me_2TlBr wurden keine Angaben gemacht. Früher war schon berichtet worden, dass me_2TlCl mit Ag_2O ausserordentlich schlecht [6] bzw. gar nicht [9] reagiert. Wir konnten me_2TlOAc nach der obigen Methode, ausgehend von me_2TlBr , nur in Ausbeuten unter 60% erhalten. Ursachen dieser unbefriedigenden Ausbeuten sind in der Schwerlöslichkeit von me_2TlHal und Ag_2O in Wasser und in den zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit erforderlichen hohen Temperaturen zu suchen. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden und me_2TlOAc lässt sich einfach und sehr rein in einer Stufe darstellen, wenn man me_2TlHal anstelle mit Ag_2O mit dem in organischen Solventen gut löslichen TlOAc in Methanol umsetzt. Ausgehend von me_2TlBr liessen sich z.B. so Ausbeuten von ca. 90% erzielen.

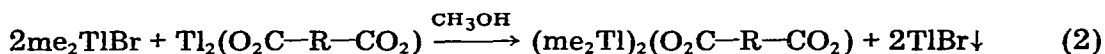
Ein Überschuss an TlOAc (bei Verwendung des unlöslichen Ag_2O ist bis zum dreifachen der stöchiometrischen Menge erforderlich) ist nicht notwendig; es ist sogar angebracht, me_2TlHal in geringem Überschuss vorzulegen, um die völlige Umsetzung des löslichen TlOAc zu gewährleisten.

Ganz entsprechend gelingt die Darstellung von wasserfreiem und bisher nicht beschriebenem $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ aus me_2PbCl_2 und TlOAc in Methanol in ca. 95%iger Ausbeute. Diese Verbindung ist, allerdings nur in Form des Hydrats $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auch durch Neutralisieren des Hydroxids, jedoch mit den oben geschilderten Nachteilen, zugänglich [10].

Dimethylzinn-diacetat ist in entsprechender Weise darstellbar, jedoch nur bei völligem Feuchtigkeitsausschluss. Wegen des dazu erforderlichen apparativen Aufwands bietet diese Methode keinen entscheidenden Vorteil gegenüber der bisher verwendeten [11]. Dagegen gestaltet sich die Darstellung von Tetramethyl-1,3-Bisacetoxystannoxan ($\text{me}_2\text{SnOAc})_2\text{O}$ sehr einfach, wenn man me_2SnCl_2 mit TlOAc in wässrigem Methanol als Lösungsmittel umsetzt.

* $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Auch mit Thallium(I)-Verbindungen, die nur eine geringe Löslichkeit in Methanol aufweisen, lässt sich die Austauschreaktion in diesem Lösungsmittel durchführen. So konnten die in Tab. 1 aufgeführten α,ω -Dicarboxylate dargestellt werden. Mit Ausnahme des Fumarats, das schon früher auf analoge Weise in siedendem Wasser in geringer Ausbeute dargestellt werden konnte [5], handelt es sich um bislang nicht beschriebene Verbindungen, die sich ausser in Wasser recht gut in Methanol lösen. Am Ende der Umsetzung liegt daher gemäss Gl. 2 eine reine Lösung des Organothalliumcarboxylats in Methanol vor, aus der sich



dieses in über 80%iger Ausbeute leicht sehr rein kristallisieren lässt.

Die analoge Präparation des Dimethylthalliumcarbonats scheiterte zunächst an der Unlöslichkeit von Tl_2CO_3 in Methanol; die Umsetzung liess sich jedoch in wässriger Lösung bei 60°C hinsichtlich der Ausbeute (82%) in befriedigender Weise durchführen, doch es war eine Abtrennung von nicht umgesetztem Tl_2CO_3 durch Umkristallisation aus Methanol erforderlich. In siedendem Wasser betrug die Ausbeute nur ca. 50%; offensichtlich wird unter diesen Bedingungen die me_2Tl -Gruppierung durch das basische Agens während der Anionenaustauschreaktion nukleophil abgebaut. Die hohen Verluste bei der Ag_2O -Methode und bei der früheren Darstellung des Dimethylthalliumfumarats [5] lassen sich auf gleiche Weise erklären.

Das bisher unbekannte Dimethylthalliumthiosulfat konnte aus $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und me_2TlBr trotz deren Schwerlöslichkeit bereits beim Rühren in Wasser bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Umsetzung war, wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorging, nahezu vollständig.

Das Dimethylthalliumthiosulfat enthält Kristallwasser, welches über H_2SO_4 im Exsikkator nicht zu entfernen ist. DTA/TG-Untersuchungen ergaben, dass die Verbindung langsam zwischen 62 und 115°C ein Mol H_2O pro Formeleinheit verliert und sich bei 210°C zu zersetzen beginnt. Trotz dieser im festen Zustand beachtlichen thermischen Stabilität führten Darstellungsversuche in kochendem Wasser unter Schwarzfärbung zu merklichem Zerfall. Durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes im Vakuum auf 120°C unter Schutzgas lässt sich die kristallwasserfreie Verbindung darstellen, deren gelbliche Färbung allerdings auf eine teilweise Zersetzung hindeutet. $(\text{me}_2\text{Tl})_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist in kaltem Wasser wesentlich besser löslich als $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$, so dass es als Ausgangsverbindung zur Darstellung empfindlicher löslicher Thiosulfate aus Halogeniden vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Die Kopplungskonstanten $J(^{205}\text{Tl}-\text{CH}_3)$ der neu dargestellten Verbindungen $(\text{me}_2\text{Tl})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, α,ω -dicarboxylat) in D_2O entsprachen mit 408 Hz den bei me_2TlNO_3 und $\text{me}_2\text{TlClO}_4$ gefundenen Werten (407 bzw. 406 Hz) [12]. Dies und auch die IR-Daten lassen auf einen ionischen Aufbau mit linearem C-Tl-C-Gerüst schliessen; das Alternativverbot war streng eingehalten, d.h. $\nu_{\text{as}}(\text{TlC}_2)$ war nur IR-aktiv, $\nu_{\text{sym}}(\text{TlC}_2)$ war nur Raman-aktiv. $\nu_{\text{as}}(\text{TlC}_2)$ (555 cm^{-1} , bei allen Verbindungen) lag in dem für ionische me_2Tl -Verbindungen charakteristischen Bereich $>550\text{ cm}^{-1}$ [12].

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND C,H-ANALYSEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung (me = CH ₃)	Ausbeute (%) ^a	Fp. (°C)	Analysenwerte gef. (ber.) (%)	
			C	H
Me ₂ TlOCOCH ₃	90	293 ^{b,c}	16.23 (16.37)	3.07 (3.09)
me ₂ Pb(OCOCH ₃) ₂	94	178-180	20.21 (20.28)	3.22 (3.40)
(me ₂ SnOCOCH ₃) ₂ O	91	244 ^{b,d}	22.45 (22.26)	4.24 (4.20)
(me ₂ Tl) ₂ C ₃ H ₃ O ₂ C ₃ H ₃ O ₂ = Malonat	80	235 ^b	14.65 (14.73)	2.30 (2.47)
(me ₂ Tl) ₂ C ₄ H ₄ O ₄ C ₄ H ₄ O ₄ = Succinat	85	275 ^b	16.27 (16.43)	2.96 (2.76)
(me ₂ Tl) ₂ C ₄ H ₂ O ₄ C ₄ H ₂ O ₄ = Maleat	86	230 ^b	16.13 (16.48)	2.77 (2.42)
(me ₂ Tl) ₂ C ₄ H ₂ O ₄ C ₄ H ₄ O ₄ = Fumarat	90	250 ^b	16.42 (16.48)	2.54 (2.42)
(me ₂ Tl) ₂ CO ₃	82	300 ^b	11.41 (11.37)	2.37 (2.29)
(me ₂ Tl) ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O	83	210 ^{b,e}	8.08 (8.02)	2.42 (2.36)

^a Bezogen auf das Ausgangsprodukt me₂TlBr. ^b Zersetzungstemperatur, im abgeschlossenen Röhrchen beobachtet. ^c Lit. [17] Fp. 293°C. ^d Lit. [11] Fp. 236°C. ^e Zers. der wasserfreien Verbindung (vgl. auch Text).

Experimentelles

Darstellung von Dimethylmetallverbindungen durch Anionenaustausch mit Thallium(I)-Salzen

Ausbeuten und Analysendaten vgl. Tab. 1.

Dimethylthalliumacetat. Eine Lösung von TlOAc (13.2 g, 0.05 mol) in 70 ml ca. 40°C warmem Methanol wurde langsam zu einer Aufschlämmung von me₂TlBr [8] (16 g, 0.051 mol) in 50 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wurde 1/2 h unter Rückfluss gekocht und heiss von TlBr abfiltriert. Danach wurde die Lösung soweit eingengt, bis me₂TlOAc in farblosen Nadeln auskristallisierte.

Dimethylbleidiacetat. me₂PbCl₂ [13] (15.6 g, 0.051 mol) und TlOAc (26.3 g, 0.1 mol) wurden in abs. Methanol der obigen Vorschrift entsprechend umgesetzt. Die Reaktionstemperatur soll 40°C nicht überschreiten, um Redistribution des me₂PbCl₂ zu verhindern.

Dimethylzinndiacetat. Lösungen von me₂SnCl₂ [14] (4.39 g, 20 mmol) und TlOAc (10.54 g, 40 mmol) in je 50 ml abs. Methanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Atmosphäre) unter Zusatz einiger Tropfen HC(OC₂H₅)₃ umgesetzt. Anschliessend wurde die me₂Sn(OAc)₂-Lösung unter Ar von TlCl getrennt, im Ölpumpenvakuum stark eingengt und der abgeschiedene Feststoff abgenutscht. Ausbeute 63% d. Th. Sn-Gehalt (colorimetrisch [15]: gef. 45.65, ber. 44.48%.

Tetramethyl-1,3-bisacetoxystannoxan. Lösungen von me₂SnCl₂ (1 g, 4.55 mmol) und TlOAc (2.4 g, 9.1 mmol) in Methanol wurden vereinigt und filtriert.

Nach Zusatz einiger ml Wasser wurde eingengt und in der Kälte auskristallisiert.

Dimethylthalliummalonat, -succinat, -maleat und -fumarat. me_2TlBr (2.6 g, 8 mmol) und das Thallium(I)-Salz (4 mmol) der entsprechenden Dicarbonsäure wurden in 50 ml Methanol unter Rühren 2–3 h unter Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierte Lösung scheiden sich beim Abkühlen, ggf. nach Einengen, farblose Kristalle ab.

Die Thallium(I)-Carboxylate wurden ausgehend von TlOAc bei Raumtemperatur aus methanolischer Lösung durch Zugabe der entsprechenden Säure in Methanol ausgefällt.

Dimethylthalliumcarbonat. Tl_2CO_3 (5.5 g, 0.01 mol) und me_2TlBr (7.4 g, 0.02 mol) wurden in 100 ml Wasser 2 h bei 60°C gerührt. Danach wurde heiss filtriert und die wässrige Lösung im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

Dimethylthalliumthiosulfat. $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [16] (1.04 g, 2 mmol) und me_2TlBr (1.3 g, 4 mmol) wurden in 50 ml Wasser 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde filtriert und die Lösung im Vakuum über konz. H_2SO_4 eingengt. Es bleibt $(\text{me}_2\text{Tl})_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurück.

Dank

Dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 A.G. Lee, *The Chemistry of Thallium*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1971.
- 2 R.C. Menzies, N.V. Sidgwick, E.F. Cutcliffe und J.M.C. Fox, *J. Chem. Soc.*, (1928) 1288.
- 3 A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1922) 36.
- 4 A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1923) 1161.
- 5 R.C. Menzies, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1378.
- 6 R.J. Meyer und A. Bertheim, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 37 (1904) 2051.
- 7 G.B. Deacon, J.H.S. Green und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3411.
- 8 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 9 F.C. Hartwig, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 7 (1874) 298.
- 10 L.C. Willemsens, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, Lead Zinc Res. Org., New York, 1965.
- 11 Y. Maeda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 247.
- 12 H. Kurosawa, K. Yasuda und R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 861.
- 13 G. Grüttner und E. Krause, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 49 (1916) 1415.
- 14 K.A. Kocheshkov, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 66 (1933) 1661.
- 15 G. Pilloni und G. Plazzogna, *Anal. Chim. Acta*, 35 (1966) 325.
- 16 H. Euler, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 37 (1904) 1074.
- 17 D. Goddard und A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1922) 256.