

## DIALKYLTHALLIUM(III)-PHOSPHIDE UND -ARSENIDE, EINE WEITERE SUBSTANZKLASSE MIT (TIX)<sub>2</sub>-STRUKTUREINHEIT

B. WALTHER \* und S. BAUER

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, Weinbergweg, Halle (S) (D.D.R.)*  
 (Eingegangen den 29. Juli 1977)

### Summary

Phenyl-substituted primary and secondary dialkylthallium(III) phosphides and arsenides,  $R_2Tl-ER'Ph$  ( $E = P, As$ ;  $R' = Ph, H$ ), can be prepared as easily decomposing compounds from trialkylthalliums or dialkylthallium dimethylamides and the appropriate phosphines or arsines. They are characterized by spectroscopic methods and chemical reactions. Experiments aiming at the preparation of dialkylthallium stannides,  $R_2Tl-SnR'_3$ , are reported.

### Zusammenfassung

Phenylsubstituierte primäre und sekundäre Dialkylthallium(III)phosphide und -arsenide,  $R_2Tl-ER'Ph$  ( $E = P, As$ ;  $R' = Ph, H$ ), lassen sich aus Trialkylthalliumverbindungen oder Dialkylthalliumdimethylamiden und den entsprechenden Phosphinen bzw. Arsinen als leicht zersetzliche Verbindungen synthetisieren. Sie werden spektroskopisch und durch ihr Reaktionsverhalten charakterisiert. Es wird über Versuche zur Darstellung von Dialkylthalliumstanniden,  $R_2Tl-SnR'_3$ , berichtet.

### Einleitung

Die Bildung dimerer Struktureinheiten mit (TIX)<sub>2</sub>-Vierringen ist für den gelösten Zustand ein allgemeines Strukturprinzip kovalenter  $R_2TlX$ -Verbindungen, wenn X ein geeignetes Donatoratom repräsentiert. Im Falle des Dimethylthalliumphenoxids konnte es kürzlich auch für den Festzustand gesichert werden [1]. Dieses Strukturprinzip liegt gleichfalls den eingehend bearbeiteten Dialkylthalliumamiden des Typs  $(R_2Tl-NR'R'')_2$  [2–4], die auch als reaktive Ausgangsverbindungen für die Synthese neuartiger Dialkylthalliumderivate Interesse beanspruchen, zugrunde. In Fortführung dieser spektroskopischen und präparativen Untersuchungen [4] möchten wir in der vorliegenden Arbeit über Dialkylthalliumphosphide und -arsenide berichten und orientierende Versuche zur Darstellung von Diorganothalliumstanniden schildern.

## Ergebnisse und Diskussion

Trialkylthalliumverbindungen reagieren unter Lichtausschluss in Pentan bei tiefen Temperaturen gemäss Gl. 1 mit Monophenyl- und Diphenylphosphin bzw. -arsin unter Bildung der Dialkylthalliumphosphide bzw. -arside I–V [4].



(I–V)

(I) R = Me, E = P, R' = Ph, R'' = Ph

(II) R = Me, E = P, R' = Ph, R'' = H

(III) R = Et, E = P, R' = Ph, R'' = Ph

(IV) R = Me, E = As, R' = Ph, R'' = Ph

(V) R = Me, E = As, R' = Ph, R'' = H

I–IV sind auch durch Umsetzung von Dialkylthalliumdimethylamid mit dem entsprechenden Phosphin oder Arsin zugänglich, während bei analogen Versuchen zur Darstellung von V nur die Zersetzungsprodukte erhalten werden. Umsetzungen der Trialkylthalliumverbindungen sind daher generell denen des Dimethylthalliumdimethylamids vorzuziehen, da die Produkte in höherer Ausbeute und Reinheit anfallen.

Lee und Sheldrick [5] gaben für Protolysereaktionen des Trimethylthalliums einen  $pK_a$ -Wert von 20 als obere Grenze des H-aciden Reaktionspartners an. Die  $pK_a$ -Werte der verwendeten Phosphine ( $Ph_2PH$  21.7;  $PhPH_2$  24.5) und Arsine ( $Ph_2AsH$  20.4;  $PhAsH_2$  22.3) liegen oberhalb dieses Wertes [6]. Dass der  $pK_a$ -Wert kein hinreichendes Kriterium für die Beurteilung einer Protolysereaktion des Trimethylthalliums ist, zeigt sich beispielsweise auch daran, dass mit (n-Bu)- $PhPH$  ( $pK_a$  etwa 26–27) keine Umsetzung erfolgt, während Anilin ( $pK_a$  27 [7]) glatt zum Dimethylthalliumanilid umgesetzt wird [8].

Die Verwendung von Pentan als Lösungsmittel ist eine notwendige Bedingung für diese Reaktionen, da Umsetzungen in anderen Solventien wie z.B. Benzol oder Äther unter sofortiger Schwarzfärbung der Reaktionsansätze zur Bildung von elementarem Thallium, Trialkylthallium und Diphosphin bzw. Diarsin führten. Coates und Graham [9] hatten bereits früher versucht, I bzw. IV durch Umsetzung von  $Me_2TlBr$  und  $NaPPh_2$  bzw. von  $Me_3Tl$  und  $Ph_2AsH$  zu synthetisieren, konnten jedoch nur die Zersetzungsprodukte isolieren.

I und IV sind farblose, kristalline, in Benzol, Äther und Tetrahydrofuran leicht lösliche Verbindungen. II und V bilden dagegen gelborange bzw. dunkelrot gefärbte Kristalle, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind.

I–V sind im Festzustand und in Lösung äusserst instabil gegenüber Licht-, Luft- und Wärmeeinwirkung. Für die Dimethylthalliumderivate ist qualitativ eine Abnahme der Stabilität in der Folge  $I > II > IV \gg V$  zu beobachten; erwartungsgemäss ist III wesentlich weniger stabil als I. Während I bei 0°C über einige Monate unzersetzt aufbewahrt werden kann, zersetzen sich III–V auch bei –78°C innerhalb weniger Tage merklich. Benzolische Lösungen von IV zersetzen sich innerhalb von wenigen Minuten. I erwies sich, in Pentan hergestellt, in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur für einige Stunden stabil, so dass durch kryoskopische Molmassebestimmungen der dimere Bau in Lösung nachgewiesen werden konnte.

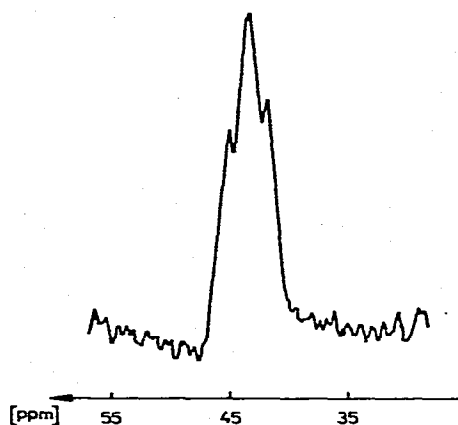
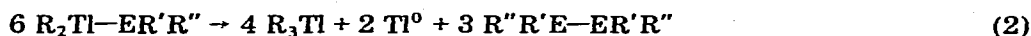


Fig. 1. Mittleres Signal des Triplets im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum von I.

Systematische Studien der Zersetzungsvorgänge zeigten, dass die Verbindungen im Festzustand wie auch in Lösung entsprechend Gl. 2 zerfallen.



Als Reaktionsablauf postulieren wir nach vorgeschaltetem Dimer—Monomer-Gleichgewicht [8] eine homolytische Spaltung der Thallium—Element-Bindung unter Bildung des rasch zu  $\text{R}_3\text{Tl}$  und  $\text{Tl}^0$  disproportionierenden Diorganothallium(II)- und des zum Diphosphin oder -arsin dimerisierenden Phosphino- bzw. Arsino-Radikals.

Während im Falle von I und IV das Tetraphenyldiphosphin bzw. -arsin isoliert werden kann, bilden sich bei II Monophenylphosphin und (nicht isoliertes) Cyclopolyphosphin  $(\text{PhP})_n$ . Aufgrund ihrer Instabilität werden in den Massenspektren von I und II keine Molpeaks beobachtet. Neben den mit hoher relativer Intensität erscheinenden Fragmentationen  $\text{Me}_2\text{Tl}^+$ ,  $\text{MeTl}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  und  $\text{Ph}_2\text{P}^+$  bzw.  $\text{PhPH}^+$  beobachtet man mit geringerer Intensität diejenigen der Zersetzungsprodukte  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  bzw.  $(\text{PhP})_5$ .

Die dimere Struktur des Dimethylthalliumdiphenylphosphids (I) in Lösung wird auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen.

Die in Fig. 1 dargestellte Feinstruktur des mittleren Signals im Triplett des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrums ( $\delta$  42.9 ppm bez. auf 85-proz. wässrige Orthophosphorsäure) belegt ein Spektrum von  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Typ ( $\text{A} = ^{31}\text{P}$ ,  $\text{X} = ^{205/203}\text{Tl}$ ) mit weitgehender Annäherung an den  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Typ. Dies bedeutet, dass die beiden Bindungen des Phosphors mit den Thalliumatomen unterschiedlich stark sind wie es in I wiedergegeben ist.

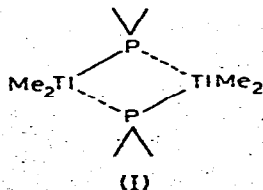


TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN VON I-IV<sup>a</sup>

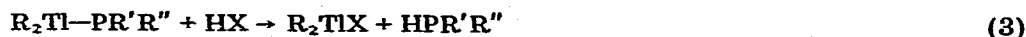
Nr.	δ (ppm)	<sup>2</sup> J(TlCH) (Hz)
I	0.85	319
II <sup>b</sup>	0.75	273
III	1.81	325
	1.44	621 <sup>c</sup>
IV	0.99	310

<sup>a</sup> I, III, IV C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, II Pyridin-D<sub>5</sub> (-20°C). <sup>b</sup> δ(PH) 2.18 ppm; J(PH) 282 Hz. <sup>c</sup> <sup>3</sup>J(TlCCH).

Die näherungsweise Berechnung der Kopplungskonstanten anhand der von Harris [10] angegebenen Bestimmungsgleichungen ergibt für  $J(\text{TlTl})$  ca. 155 Hz und für  $J(\text{TlP})$  3203 und 3144 Hz.

Im <sup>205</sup>Tl-NMR-Spektrum tritt ein Triplett von Septetts im Erwartungsbereich dimerer Verbindungen dieser Struktur bei -3976 ppm auf [11]. Bei rascher Probenpräparation und Spektrenaufnahme können die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von I-IV erhalten werden (Tab. 1). Sie zeigen ausser dem Multiplett der Phenylprotonen das Dublett der Dimethylthalliumgruppe. Die aufgrund der Struktur I für die homonuclearen Molekülararten (Spektrrentyp X<sub>6</sub>AKK'A'X'<sub>6</sub>, A = <sup>203</sup>Tl bzw. <sup>205</sup>Tl, K = <sup>31</sup>P, X = <sup>1</sup>H) zu erwartenden inneren und äusseren Dubletts (vgl. [4]) konnten nicht beobachtet werden, so dass die Berechnung von  $J(\text{TlTl})$  aus den Protonenresonanzspektren nicht möglich war. Näherungsweise wird der für I-IV bemerkenswert kleine Spektrenparameter  $N$  der Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(TlCH) gleichgesetzt. Ähnliches gilt für das <sup>13</sup>C{H}-FT-Spektrum von I, das erwartungsgemäss aus der mit dem Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zusammenfallenden Signalgruppe der Phenylreste bei 127 bis 139 ppm und den bei 6.94 ppm zentrierten Signalen der Dimethylthalliumgruppe besteht. Weil die Intensität der inneren Dubletts für eine exakte Berechnung der Kopplungskonstanten zu gering ist, wird auch hier der Spektrenparameter  $N$  2447 Hz der Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(TlC) gleichgesetzt. Die Linien des durch  $N$  getrennten Dubletts weisen eine weitere Aufspaltung von ca. 8 Hz auf, die möglicherweise auf einer <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>CTl<sup>31</sup>P)-Kopplung beruht.

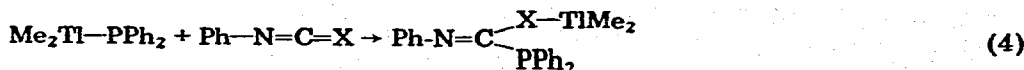
Das Reaktionsverhalten der Dialkylthalliumphosphide und -arsenide ist weitgehend mit dem der Dialkylthalliumamide [4] vergleichbar. Wasser und Chlorwasserstoffsäure setzen sich nach Gl. 3 mit I und II unter Protolyse der Thallium-Phosphor-Bindung um.



(X = OH, Cl)

Umsetzungen mit Alkylhalogeniden erfolgen sehr langsam. Auch nach dreitägiger Reaktionszeit bilden sich aus II und Äthyljodid in Pentan nur geringe Mengen Dimethylthalliumjodid und Äthyl-phenylphosphin.

I reagiert mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat nach Gl. 4 unter Insertion der Heterocumulene in die Thallium-Phosphor-Bindung.



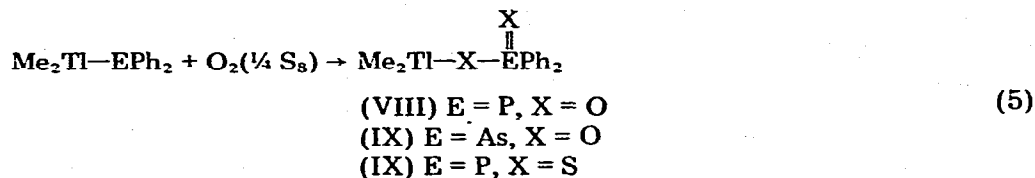
(VI) X = O

(VII) X = S

VII wurde ebenfalls durch Umsetzung von Trimethylthallium mit Diphenyl(*N*-phenyl-thiocarbamoyl)phosphin [12] erhalten. VI und VII sind farblose, kristalline Substanzen, die in Benzol, Äther und Tetrahydrofuran gut löslich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen jedoch schwerlöslich sind. VII löst sich nach kryoskopischen Molmassebestimmungen monomer. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren benzolischer Lösungen enthalten ausser den Signalen der Phenylprotonen das Dublett der Dimethylthalliumgruppe bei δ 0.90 bzw. 0.89 ppm mit Kopplungskonstanten von 395 und 371 Hz. VI und VII ähneln damit weitgehend den Insertionsprodukten von Phenylisocyanat und -isothiocyanat in die Tl—N- bzw. Tl—O-Bindung [13].

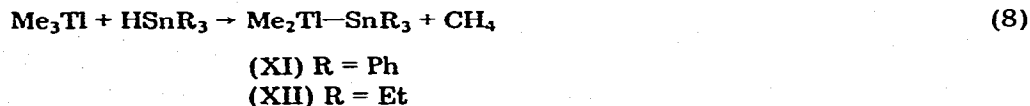
Im Vergleich zu den Diorganothalliumamiden ergibt sich für die -phosphide und -arsenide zusätzlich die Möglichkeit der Oxidation am Phosphor- bzw. Arsenatom. Entsprechend Gl. 5 setzen sich I und IV in einer Hexan-Suspension mit Luftsauerstoff zum schwerlöslichen Dimethylthalliumdiphenylphosphinat (VIII) und -arsinat (IX) um. VIII ist mit dem durch Oxidation von Dimethylthalliumdiphenylphosphinit in Toluol erhaltenen Produkt identisch [14].

II und V ergaben keine definierten Oxidationsprodukte. Die Reaktion von I in Pentan mit Schwefel führt zu dem bereits von Bonati und Mitarbeitern [15] synthetisierten Dimethylthalliumdiphenyldithiophosphinat [10].



In Ergänzung unserer Untersuchungen über Diorganothalliumderivate der Elemente der 5. Hauptgruppe wurden orientierende Versuche zur Synthese entsprechender Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>Tl—ER'<sub>3</sub> mit den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe ausgeführt.

Trimethylthallium reagiert in Pentan mit Triphenylzinnhydrid (pK<sub>a</sub> ≈ 16 [16]) und Triäthylzinnhydrid (pK<sub>a</sub> ≈ 24 [16]) gemäss Gl. 6 unter Bildung der Dimethylthalliumtriorganostannide XI und XII, während mit Triphenylsilan keine Umsetzung erfolgt.



Die Reaktionen erfordern strengen Lichtausschluss und Einhaltung der Temperaturbereiche von —5 bis —10°C für XI und —20 bis —30°C für XII. XI und XII fallen unmittelbar als feinkristalline, äusserst instabile, schwach gelb gefärbte bzw. farblose Substanzen an und wurden durch die Thalliumanalyse gesichert. Während XII bei —78°C auch bei Lichtausschluss innerhalb weniger Tage zerfällt, ist XI unter diesen Bedingungen zwei bis drei Wochen haltbar. Als Zersetzungsprodukte werden Me<sub>3</sub>Tl, Tl<sup>0</sup> und MeSnR<sub>3</sub> nachgewiesen. Die Instabilität und Schwerlöslichkeit der Verbindungen verhindert die Aufnahme von Lösungsspektren. Das Massenspektrum von XI bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Als charakteristische Fragmentationen treten Me<sub>2</sub>Tl<sup>+</sup>, MeTl<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> und

$\text{Ph}_3\text{Sn}^*$  in vergleichbarer Intensität sowie  $\text{MeSnPh}_2^*$  und  $\text{Ph}_2\text{Sn}^*$  auf.

XI reagiert bei  $-50^\circ\text{C}$  in Pentan mit elementarem Jod unter Spaltung der Metall—Metall- und Metall—Kohlenstoff-Bindungen, wie der Nachweis von  $\text{Me}_2\text{TlJ}$ ,  $\text{TlJ}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnJ}$  und  $\text{JPh}$  im Reaktionsansatz beweisen.

### Experimentelles

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer HA 100 D15 der Firma VARIAN, das  $^{31}\text{P}$ - und  $^{205}\text{Tl}$ -FT-NMR-Spektrum mit einem Bruker HFX 90- bzw. SXP-Gerät aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein VARIAN CH6-Gerät.

### Synthese von I—V

Zu einer Lösung von frisch bereitetem  $\text{Me}_3\text{Tl}$  in n-Pentan wird langsam unter Rühren, Lichtausschluss und bei tiefen Temperaturen eine äquimolare Menge des entsprechenden Phosphins bzw. Arsins im gleichen Lösungsmittel getropft; man rührt die Reaktionsansätze einige Zeit weiter, filtriert die kristallin anfallenden Verbindungen unter Kühlung der Fritte ( $-78^\circ\text{C}$ ) ab und trocknet i. Vak. (Einzeldaten s. Tab. 2).

I—IV entstehen auch durch Umsetzung einer frisch filtrierten Lösung des Dialkylthalliumdimethylamides [4] mit dem entsprechenden Phosphin bzw. Arsin bei 0 bis  $-30^\circ\text{C}$ . Das entstehende Dimethylamin wird kontinuierlich abgezogen. Die Aufarbeitung erfolgt in der oben angegebenen Weise.

### Zersetzung der Dialkylthalliumphosphide

1 g des entsprechenden Dialkylthalliumphosphids wird mehrere Tage bei Raumtemp. am Licht aufbewahrt und das entstehende  $\text{Me}_3\text{Tl}$  von Zeit zu Zeit in eine Kühlfalle abgezogen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert, gegen  $\text{HCl}$  titriert und als  $\text{Me}_2\text{TlCl}$  IR-spektroskopisch nachgewiesen ( $\nu_{\text{as}}$  (CTIC)  $551\text{ cm}^{-1}$ ;  $\rho(\text{TlMe})$   $808\text{ cm}^{-1}$  [17]). Der Rückstand wird in Benzol (für II Äther) aufgeschlämmt und das  $\text{Tl}^0$  abfiltriert. Aus dem Filtrat werden die phosphorhaltigen Zersetzungsprodukte (für I:

TABELLE 2

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG VON I—V

Verb.	$\text{R}_3\text{Tl}$ (g) (ml Lsgm.)	$\text{HER}'\text{R}''$ (g) (ml Lsgm.)	t (h)	$T(^\circ\text{C})$	Ausb. (g) (% d.Th.)	Fp. (Zers.) ( $^\circ\text{C}$ )	Bruttoformel MG (ber.) gef.	Tl gef. (ber.)	P gef. (ber.)
I	1.5 (25)	1.1 (25)	4	-20	2.5 (99.8)	108—109	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{PTl}$ (419.61) 853	48.7 (48.30)	7.4 (7.30)
II	2.3 (40)	1.0 (20)	3—4	-30	2.6 (82.4)	ab 98	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PTl}$ (343.48)	59.5 (59.68)	9.0 (8.75)
III	2.2 (25)	1.4 (25)	4	-20	3.2 (94.7)	ab 78	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{PTl}$ (447.68)	45.82 (45.65)	6.92 (7.01)
IV	2.5 (50)	2.3 (30)	2	-10	4.0 (86.4)	75—78	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{AsTl}$ (463.56)	43.8 (44.09)	—
V	2.2 (30)	1.35 (20)	0.5	-30	3.4 (99.8)	<0	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AsTl}$ (387.48)	—	—

$P_2Ph_4$  Fp.  $67^\circ C$  (Lit. [18]  $67^\circ C$ ); für II:  $H_2PPh$  IR:  $\nu(PH)$  bei  $2300\text{ cm}^{-1}$  durch Einengen isoliert.

#### Umsetzung von II mit HCl

1.45 g II werden mit 1 N HCl hydrolysiert. Es wird filtriert und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers verbleiben 0.35 g (76.0% d. Th.)  $H_2PPh$ . Aus der wässrigen Phase fallen nach Einengen 0.9 g (79.0% d. Th.)  $Me_2TiCl$  als farblose Plättchen aus.  $H_2PPh$  und  $Me_2TiCl$  werden IR-spektroskopisch identifiziert.

#### Umsetzung von II mit EtJ

Zu 1 g II in n-Pentan werden bei  $-30^\circ C$  0.46 g Äthyljodid im gleichen Lösungsmittel getropft, man rührt bei Raumtemperatur etwa 72 Stdn. unter Lichtausschluss und filtriert anschließend. Aus dem Filtrat kann nach Abziehen des Lösungsmittels HPPhEt (IR:  $\nu(PH)$  bei  $2290\text{ cm}^{-1}$ ) und aus dem Feststoff nach Umkristallisieren aus  $H_2O$  0.37 g (34.9% d. Th.)  $Me_2TiJ$  [Fp.  $265^\circ C$  (Zers.) (Lit. [19]  $261-265^\circ C$ )] isoliert werden.

#### Umsetzungen von I mit Phenylisocyanat und -isothiocyanat

Zu einer Suspension von 1.4 g I in 25 ml n-Pentan bzw. einer Lösung von 1.7 g I in 30 ml Äther werden unter Rühren und Lichtausschluss 0.5 g Phenylisothiocyanat bzw. 0.5 g Phenylisocyanat in je 30 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Nach 4 Stdn. fällt VI beim Kühlen auf  $-20^\circ C$  in farblosen Kristallen aus, während VII als leicht grauer Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. VI: Ausb. 2.1 g (96.2% d. Th.); Fp.  $174-175^\circ C$  (Zers.). Analysen: Gef.: H, 3.62; N, 2.4; Ti, 38.1.  $C_{21}H_{21}NOPTi$  (538.75) ber.: H, 3.67; N, 2.60; Ti, 37.93%. VII: Ausb. 1.8 g (97.2% d. Th.); Fp.  $114^\circ C$  (Zers.). Analysen: Gef.: C, 45.03; H, 3.67; N, 2.6; Ti, 36.7.  $C_{21}H_{21}NPSTi$  (554.82) ber.: C, 45.46; H, 3.82; N, 2.52; Ti, 36.84%.

#### Darstellung von VIII und IX

Durch eine Suspension von 1 g I bzw. 1.3 g IV in n-Hexan wird etwa 2 Stdn. bei Raumtemperatur trockene Luft geleitet. Die Feststoffe werden abfiltriert und kurze Zeit in Toluol auf ca.  $100^\circ C$  erwärmt. Anschließend wird erneut filtriert und restliches Toluol i. Vak. entfernt. Ausb. 1.05 g (97.6% d. Th.) VIII; Fp.  $286-290^\circ C$  (Zers.) (Lit. [14]  $284-285^\circ C$ ). Ausb. 1.35 g (97.1% d. Th.) IX; Fp.  $228-233^\circ C$  (Zers.). Analyse: Gef.: Ti, 41.0.  $C_{14}H_{16}AsO_2Ti$  (495.57) ber.: Ti, 41.24%.

#### Dimethylthalliumdiphenyldithiophosphinat (X)

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0.15 g Schwefel in 40 ml n-Hexan werden bei Raumtemperatur 0.96 g I gegeben. Nach 2-3 Stdn. wird der farblose Feststoff abfiltriert, i. Vak. getrocknet und mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (73% d. Th.) X; Fp.  $169-171^\circ C$  (Lit. [15]  $153-155^\circ C$ ). Analysen: Gef.: C, 34.63; P, 6.3; Ti, 41.90.  $C_{14}H_{16}PS_2Ti$  (483.76) ber.: C 34.76; P, 6.4; Ti, 42.25%.  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  1.09 ppm;  $^2J(TiH)$  364 Hz. IR (Nujol):  $\nu_1(CTiC)$  448;  $\nu_{11}(CTiC)$  535;  $\nu(Ti-S-P)$  557;  $\nu(P=S)$  638 und  $\rho(TiMe)$  804  $cm^{-1}$ .

*Synthese von XI und XII*

Zu einer Lösung von 1.5 g  $\text{Me}_3\text{Tl}$  in 30 ml n-Pentan werden unter Lichtausschluss und Rühren bei  $-5$  bis  $-10^\circ\text{C}$  (für XII  $-20$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ) Lösungen von 2.15 g  $\text{HSnPh}_3$  bzw. 1.8 g  $\text{HSnEt}_3$  in je 20 ml n-Pentan getropft. Anschliessend rührt man 0.5 Stdn. bei  $-5^\circ\text{C}$  (XI) bzw. 3 Stdn. bei  $-30^\circ\text{C}$  (XII), filtriert die gebildeten Feststoffe bei  $-78^\circ\text{C}$  ab und trocknet bei der gleichen Temperatur im Hochvakuum. Ausb. 2.7 g (65% d. Th.) XI. Analyse XI: Gef.: Tl, 35.70,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{SnTl}$  (584.45) ber.: Tl, 34.97%. Analyse XII: Tl, 47.4.  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{SnTl}$  (440.32) ber.: Tl, 46.41%.

*Zersetzung von XI*

1.5 g XI werden ca. 30 Min am Licht und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Aus der entstandenen schwarzen Masse werden in Ölpumpenvakuum 0.27 g (64.5% d. Th.)  $\text{Me}_3\text{Tl}$  in einer Kühlfalle abgezogen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und gegen  $\text{N}/10$  HCl titriert. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, Tl<sup>0</sup> abfiltriert und aus dem Filtrat durch Einengen 0.6 g (64% bez. auf Sn-gesamt)  $\text{MeSnPh}_3$  [Fp.  $61^\circ\text{C}$  (Lit. [20]  $61^\circ\text{C}$ )] gewonnen.

*Umsetzung von XI mit Jod*

Zu einer Lösung von 0.6 g XI in 20 ml THF wird bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluss und Rühren eine Lösung von 0.28 g  $\text{J}_2$  im gleichen Lösungsmittel getropft. Der Niederschlag (0.3 g) wird nach etwa 1–2 Stdn. abfiltriert, getrocknet und mit heissem Wasser das  $\text{Me}_2\text{TlJ}$  [Fp.  $265^\circ\text{C}$  (Zers.)] herausgewaschen. Es verbleibt ein Rückstand von TlJ (Analyse: Tl, 61.3; ber. 61.6%). Aus dem Filtrat werden durch Einengen und Kühlen 0.45 g (92% d. Th.)  $\text{JSnPh}_3$  [Fp.  $116$ – $118^\circ\text{C}$  (Lit. [21]  $115$ – $117^\circ\text{C}$ )] erhalten.

## Dank

Herrn Doz. Dr. A. Zschunke, Halle sowie Herrn Dr. G. Griebel, Merseburg, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 J.P. Burke, R.W. Matthews und D.G. Gillies, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 129.
- 2 G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 3 G.M. Sheldrick und J.P. Yesinowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 870.
- 4 B. Walther, A. Zschunke, B. Adler, A. Kolbe und S. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 137.
- 5 A.G. Lee und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 481.
- 6 K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 84.
- 7 W.K. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1124.
- 8 A. Zschunke, B. Walther und S. Bauer, Publikation in Vorbereitung.
- 9 Zitiert in G.E. Coates und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Bd. 1, *The Main Group Elements*, Methuen, London, 1967, S. 369.
- 10 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 11 H. Köppel, B. Walther, J. Dallorso und G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 24.
- 12 K. Issleib und G. Harzfeld, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3430.
- 13 B. Walther, R. Mahrwald, C. Jahn und W. Klar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 144.
- 14 B. Walther, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 237.
- 15 F. Bonati, S. Cenini und R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 395.
- 16 E.S. Petrov, M.J. Terechowa und G.G. Miroskov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 221 (1975) 111.
- 17 G.B. Deacon und J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 885.
- 18 C. Dörken, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21 (1888) 1505.
- 19 R.J. Meyer und A. Bertheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37 (1904) 2051.
- 20 H. Gilman und S.D. Rozenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3592.
- 21 M.M. Koton und T.M. Kiseleva, *Zh. Obshch. Khim.*, 27 (1957) 2553.