

Journal of Organometallic Chemistry, 72 (1974) 41–58
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PARAMAGNETISCHE ZWISCHENPRODUKTE BEI DER SYNTHESE VON MONO- BZW. DIARYLTHALLIUM(III)-KOMPLEXEN. ISOTROPE THALLIUM-HYPERFEINSTRUKTUR (TI-HFS)

H.B. STEGMANN, K.B. ULMSCHNEIDER und K. SCHEFFLER
Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen (Deutschland)
(Eingegangen den 19. November 1973)

Summary

Monoaryl- and diaryl-thallium(III) compounds react with 2-amino-4,6-di-*t*-butylphenol in polar solvents to yield diamagnetic stable monoaryl- and diaryl-thallium(III) complexes. The structures of these new compounds are investigated by several spectroscopic methods.

ESR measurements show these reactions of monoorganothallium(III) compounds to proceed via several thallium-containing paramagnetic intermediates, which are formed successively by temperature and solvation dependent equilibria. The observed thallium coupling constants are very large and depend strongly on temperature and solvent.

Zusammenfassung

Monoaryl- und Diaryl-Thallium(III)-Verbindungen reagieren in polaren Solventien mit 2-Amino-4,6-di-*t*-butylphenol unter Bildung diamagnetischer stabiler Monoaryl- bzw. Diaryl-thallium(III)-Komplexe. Die Struktur der neuen Verbindungen wird mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden untersucht.

Durch ESR-Messungen kann gezeigt werden, dass diese Umsetzungen bei Monoorganothallium(III)-Verbindungen über mehrere Thallium-haltige paramagnetische Zwischenstufen verlaufen, die über temperatur- und solvatations-abhängige Gleichgewichte nacheinander entstehen. Die beobachteten Thallium Kopplungskonstanten sind sehr gross und hängen stark von der Messtemperatur und dem Lösungsmittel ab.

Einleitung

Paramagnetische Organothallium-Verbindungen mit nachweisbarer TI-HFS sind uns aus der Literatur nur in einem Fall bekannt [1]. Allerdings handelt es

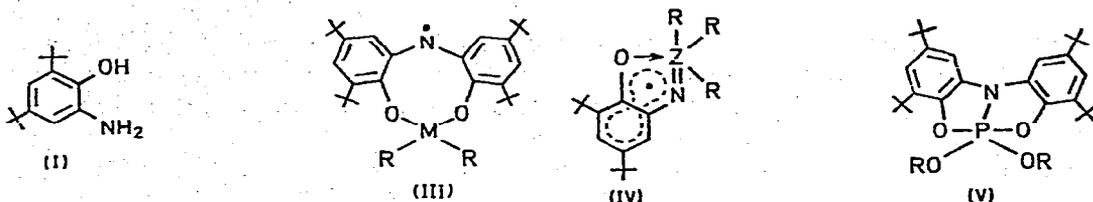
sich hierbei nur um eine Kurzmittelung, aus der lediglich die spektroskopischen Daten des untersuchten Radikalgemisches entnommen werden können.

Durch verschiedene Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich alkylierte *o*-Aminophenole, insbesondere 2-Amino-4,6-di-*t*-butylphenol (I), mit Organoelement-Verbindungen der IV.- und V.-Hauptgruppe zu paramagnetischen Reaktionsprodukten umsetzen lassen. In allen untersuchten Fällen konnte die isotrope HFS der betreffenden Elemente eindeutig nachgewiesen werden.

Organometall-Verbindungen der IV.-Hauptgruppe vom Typ R_2MX_2 ($M = Ge, Sn, Pb$; $X = Cl, Br$; $R = Aryl$) reagieren mit (I) unter Bildung stabiler paramagnetischer Achtring-Heterocyclen der Struktur (III) [2, 3, 4].

Organoelement-Verbindungen der V.-Hauptgruppe vom Typ R_3Z ($Z = P, As, Sb$; $R = Aryl, Alkyl$) reagieren nach einem radikalischen Mechanismus mit (I) unter Bildung stabiler *o*-Hydroxy-imino-Derivate, die leicht zu den entsprechenden Radikalen (IV) oxidiert werden können [5, 6].

Auch Trialkylphosphite lassen sich mit (I) unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Phosphors zu cyclischen Verbindungen der Struktur (V) umsetzen. Diese Verbindungen gehen durch Hydrolyse und nachfolgende Oxidation in die entsprechenden Radikale über [7].



Auf der Grundlage dieser Ergebnisse schien es uns wünschenswert, die Reaktion von Organo-Derivaten der III.-Hauptgruppe mit dem Aminophenol (I) zu untersuchen. Zunächst wurde das zu Pb^{IV} isoelektronische Tl^{III} eingesetzt, wobei unser besonderes Interesse der isotropen ^{203}Tl - bzw. ^{205}Tl -HFS galt.

Ergebnisse

Die Umsetzung von Monoaryl- und Diaryl-thallium(III)-Derivaten $RTIX_2$ bzw. R_2TlX (vgl. Tab. 1) mit dem Aminophenol (I) liefert in polarer Lösung in einer optisch leicht verfolgbaren Reaktion kristalline, dunkelgrüne, diamagnetische Organothallium-Komplexe. Wenn ein molares Verhältnis der Reaktionspartner $R_nTlX_{3-n}/(I) \geq 1/2$ eingehalten wird, ist die intensiv gefärbte Reaktionsmischung praktisch diamagnetisch, während bei stärkerer Verschiebung des Verhältnisses zu (I) die bekannten paramagnetischen Oxidationsprodukte [8] von (I) aufgefunden und anhand ihrer ESR-Spektren identifiziert werden können.

Paramagnetische Zwischenprodukte mit Beteiligung des Tl an der HFS lassen sich bei der Umsetzung von Monoorganothallium(III)-Derivaten mit (I) nachweisen. Die Tl-Kopplungen können bis 200 G betragen (vg. Fig. 1).

Als paramagnetische Verunreinigungen registriert man in Fig. 1a das von (I) durch monovalente Dehydrierung abgeleitete Aminoaroxyl, bei Fig. 1b das aus (I) oxidativ gebildete 2,4,6,8-Tetra-*t*-butyl-phenoxazinyl [8] und bei Fig. 1c und 1d das Primärradikal (Fig. 1a) in den entsprechenden Lösungsmitteln.

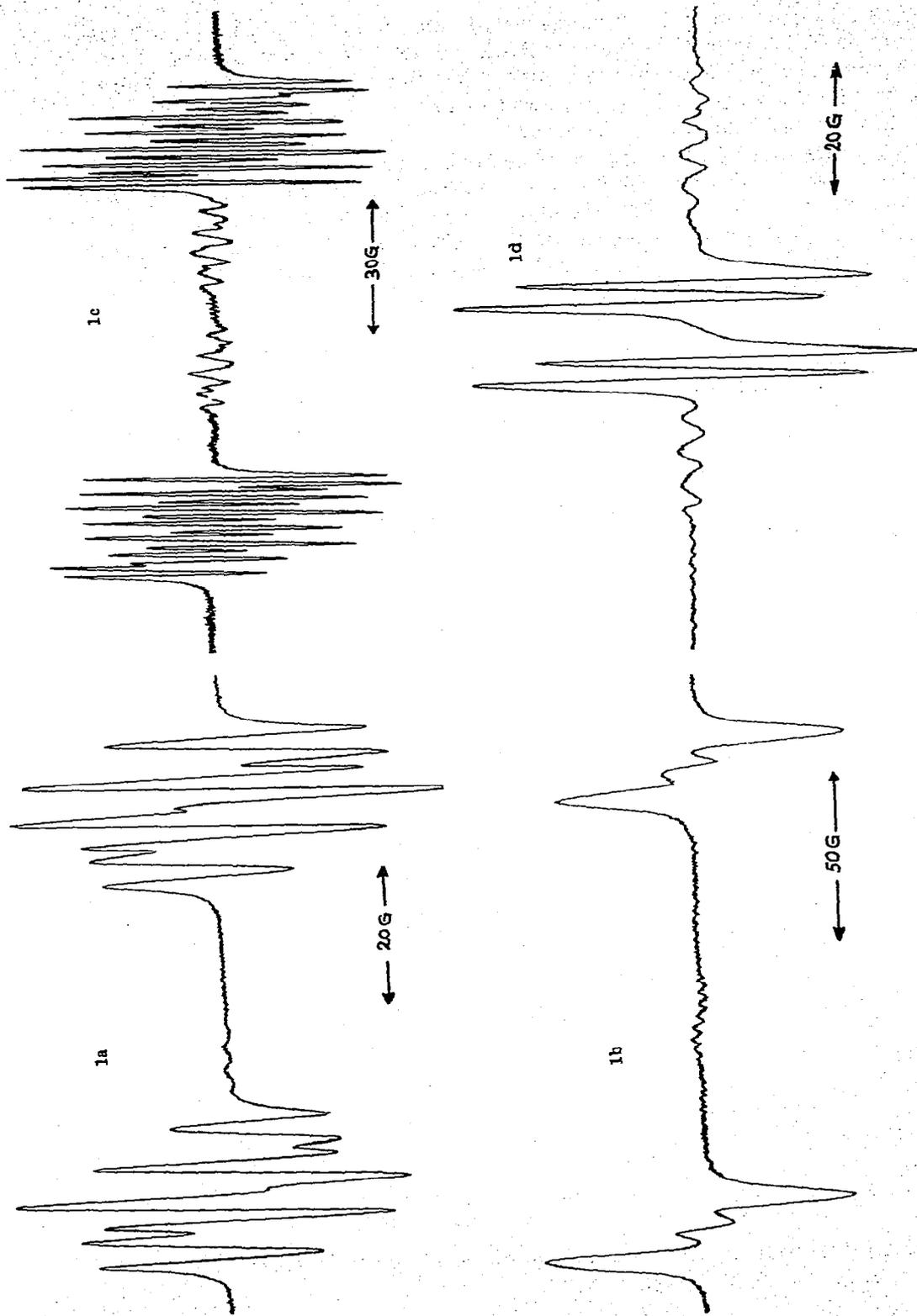
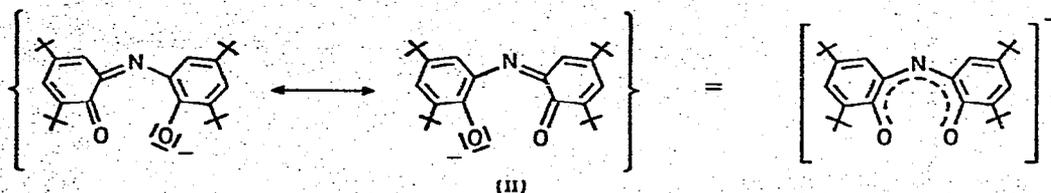


Fig. 1. ESR-Spektren der paramagnetischen Zwischenprodukte bei der Umsetzung von $\text{PhTi}(\text{OCOCF}_3)_2$ mit (1). (a) Primärradikal in Pyridin (50°C) $a_{\text{Ti}}^1 = 53.8\text{ G}$; $\Delta H = 1.6\text{ G}$; $g = 1.99848$. (b) Sekundärradikal in Pyridin (50°C) $a_{\text{Ti}}^2 = 144.2\text{ G}$; $\Delta H = 6.3\text{ G}$; $g = 1.99998$. (c) Tertiärradikal in DME (20°C) $a_{\text{Ti}}^3 = 99.2\text{ G}$; $\Delta H = 0.5\text{ G}$; $g = 2.00218$. (d) Quartärradikal in Methanol (20°C) $a_{\text{Ti}}^4 = 11.0\text{ G}$; $\Delta H = 1.1\text{ G}$; $g = 1.99994$.

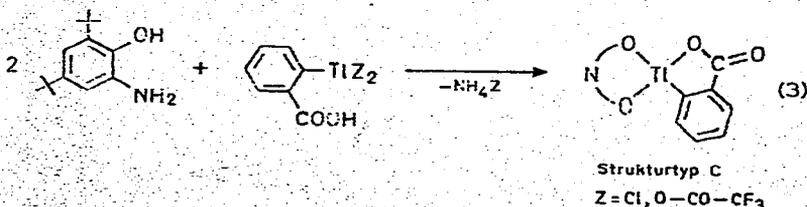
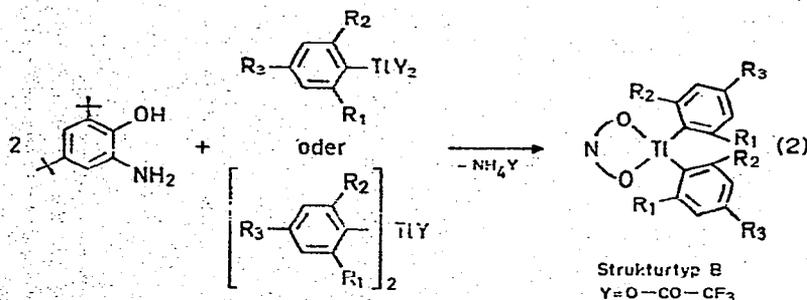
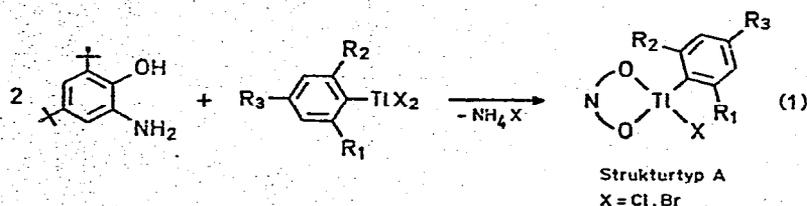
Die Bildungstendenz der einzelnen Radikale hängt stark von der Solvationskraft des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur ab. Ebenso sind auch die registrierten Tl-Kopplungen sehr stark von Lösungsmittel und Temperatur abhängig. So wächst die Kopplungskonstante $a_{205 \text{ Tl}}$ mit wachsender Solvationskraft und fallender Temperatur.

Die für Radikale in Lösung ungewöhnlich grossen Linienbreiten der Signale deuten auf dynamische Effekte hin. Untersuchungen hierzu sind im Gange.

Die Struktursicherung der diamagnetischen Endprodukte unserer Umsetzungen, die durch Elementaranalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massen-Spektroskopie erfolgte, spricht für Mono- bzw. Diaryl-thallium(III)-Komplexe des Liganden (II), den wir im folgenden mit $(\text{O}^-\text{N}^-\text{O})$ abkürzen.



Die Bruttoreaktion kann durch die Gleichungen (1), (2) und (3) formal beschrieben werden.



Die durch Variation der Tl-Komponente erhaltenen verschiedenen Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

TABELLE 1
DIAMAGNETISCHE THALLIUM-KOMPLEXE

Abkürzung	Organothallium-Komponente	Strukturtyp	R ₁	R ₂	R ₃
(VI)	C ₆ H ₅ TlCl ₂	(A)	H	H	H
(VII)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ TlCl ₂		H	H	CH ₃
(VIII)	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ TlCl ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃
(IX)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ TlCl ₂		H	H	Cl
(X)	C ₆ H ₅ TlBr ₂		H	H	H
(XI)	C ₆ H ₅ TlTFA ₂ ^a	(B)	H	H	H
(XII)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ TlTFA ₂		H	H	CH ₃
(XIII)	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ TlTFA ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃
(XIV)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ TlTFA ₂		H	H	Cl
(XV)	<i>o</i> -HOOC ₆ H ₄ TlCl ₂	(C)	HOOC	H	H
(XVI)	<i>o</i> -HOOC ₆ H ₄ TlTFA ₂		HOOC	H	H

^a TFA = OCOCF₃

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte VI-XIV weichen erheblich von denen der Ausgangskomponenten ab. Man findet weder O—H- oder N—H-Valenzschwingungen noch Absorptionen im Chinon-Imin-Gebiet. Somit muss der Ligand (II) als hochkonjugiertes System mit symmetrischer Elektronendichte-Verteilung vorliegen, das näherungsweise durch die beiden angegebenen Grenzstrukturen beschrieben werden kann. Die starke Absorption bei 1520 cm⁻¹ wird $\nu(>C=N)$ (cycl.-konjugiert) zugeordnet. Bei den Komplexen (B) zeigt das IR-Spektrum sofort die Abwesenheit von OCOCF₃-Gruppen. Die Tl—Cl-Schwingung kann mit den zur Zeit in der Literatur verfügbaren Daten nicht sicher zugeordnet werden.

3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 900 800 700

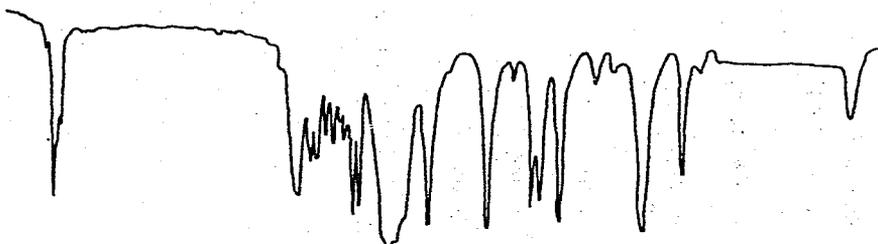


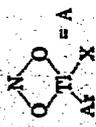
Fig. 2. IR-Spektrum des Komplexes (VI) in CCl₄.

Ein typisches IR-Spektrum für die Komplexe des Strukturtyps (A) ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die IR-Spektren von (XV) und (XVI) sind mit denen der Produkte (VI)-(XIV) vergleichbar, die fehlende Absorption der freien Carboxylgruppe lässt darauf schließen, dass der *o*-Carboxyphenylrest zweizählig am Thallium angreift (vgl. Diskussion).

TABELLE 2

1H-KERNRESONANZDATEN DER UNTERSUCHTEN KOMPLEXE^a

Komplex	Strukturtyp	Aufnahmebedingung	$J(\text{Ti}-\text{H}(o))$	$J(\text{Ti}-\text{H}(m))$	$J(\text{Ti}-\text{H}(p))$	$J(\text{Ti}-\text{H}(\text{CH}_3-o))$	$J(\text{Ti}-\text{H}(\text{CH}_3-p))$
(VI)		90 MHz; CDCl ₃ 60 MHz; C ₆ D ₆	738,5 754 ^b	297,0 292,0	96,5 94,0		
(VII)	A	60 MHz; CDCl ₃	766 ^b	280,0		96,0	53,0
(VIII)	A	60 MHz; CDCl ₃		350,0			52,0
(IX)	A						
(X)	A	60 MHz; CDCl ₃	770 ^b	290,0	98,0		
(XI)		60 MHz; Py-d ₅ 60 MHz; CDCl ₃	445,0 438,0	137,0 134,0	47,0 46,5		
(XII)	B	60 MHz; Py-d ₅ 60 MHz; CDCl ₃	435,0 431,8	127,0 127,0			28,0 27,0
(XIII)	B	60 MHz; Py-d ₅ 60 MHz; CDCl ₃		170,0 170,5		53,0 53,0	26,0 27,0
(XIV)	B	60 MHz; Py-d ₅ 60 MHz; CDCl ₃	442,0 429,5	112,0 109,5			

^a Messtemperatur 37°C. Alle Angaben in Hz. ^b High-Field-Komponente verdeckt durch die t-Butylgruppen. Die angegebenen Kopplungen wurden daher auf die Lage dieser Signale bezogen und sind somit Näherungswerte.

PMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren von Arylthallium(III)-Verbindungen sind erster Ordnung und zeigen Kopplung der Tl-Isotope ^{203}Tl und ^{205}Tl (mit $I = \frac{1}{2}$ jeweils) mit den *o*-, *m*- und *p*-Protonen des Phenylrings [9]. Da die magnetischen Momente der beiden Tl-Isotope sich um weniger als 1% unterscheiden, können trotz $J(\text{Tl}-\text{H})$ -Werten von 100-1000 Hz gewöhnlich keine getrennten Aufspaltungen für ^{203}Tl und ^{205}Tl registriert werden. Die Kopplungskonstanten $J(\text{Tl}-\text{H}_{ortho})$, $J(\text{Tl}-\text{H}_{meta})$, $J(\text{Tl}-\text{H}_{para})$ verhalten sich ungefähr wie 8/3/1. Da ausserdem die Tl- ^1H -Kopplungskonstanten in der Reihe RTlX_2 , R_2TlX und R_3Tl stark abnehmen, im Mittel wurde ein Verhältnis 4.0/1.7/1 für entsprechende Protonen gefunden, lassen sich die PMR-Spektren leicht zur Strukturanalyse unserer neuen Verbindungen heranziehen. Wie die in Tab. 2 angegebenen Daten zeigen, sind alle Kopplungen der Komplexe des Typs (A) erheblich grösser als die Werte, die für den Typ (B) gefunden wurden.

Diese Daten beweisen eindeutig die Zugehörigkeit der Komplexe des Typs (A) zur Klasse der Monoarylthallium-Komplexe und die der Komplexe (B) zur Klasse der Diarylthallium-Komplexe [10].

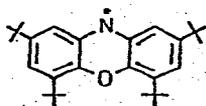
Chemische Eigenschaften

Die Komplexe (VI)-(XIV) lösen sich gut in den meisten organischen Lösungsmitteln und nur mässig in niederen Alkoholen. Dagegen sind die Reaktionsprodukte der *o*-Carboxyphenylthallium(III)-Derivate (XV) und (XVI) praktisch unlöslich in den üblichen organischen Solventien. Alle dargestellten Verbindungen sind in Lösung einige Wochen, in kristalliner Form dagegen praktisch unbeschränkt stabil. Durch verdünnte Mineralsäuren werden sie hydrolytisch gespalten.

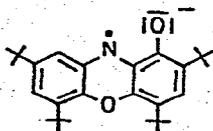
Die Zugabe von verdünnter Salzsäure zur äthanolischen Lösung von (VI) liefert neben PhTlCl_2 das rote Phenoxazinyl-Radikal (XVII), das ESR-spektroskopisch [8] identifiziert wurde.

Nach Spaltung von (XI) findet man dagegen Ph_2TlCl und (XVII). Diese Reaktion werten wir als einen chemischen Beweis für die strukturelle Verschiedenheit der Komplexe des Typs (A) von denen des Typs (B).

Beim Kochen von (VI) an der Luft mit Acetanhydrid erhält man ein Tl-haltiges Produkt, dessen Elementarzusammensetzung $\text{PhTlCl}(\text{OCOCH}_3)$ entspricht und ein blaues Produkt, das ESR-spektroskopisch als das Phenoxazonsemichinon-Radikal (XVIII) identifiziert wurde [8].



(XVII)



(XVIII)

Die Reaktion von (VI) in Benzol mit Ph_3SnCl liefert unter Austausch der R-M-Gruppe gegen die R_2Sn -Gruppe das schon beschriebene Organozinn-Radikal [2] (III) ($\text{M} = \text{Sn}$; $\text{R} = \text{Ph}$). Die Reaktion ist optisch leicht am Farbumschlag von grün nach rot erkennbar. Der umgekehrte Austausch des Schwermetallatoms in den paramagnetischen Organometall-Verbindungen der Struk-

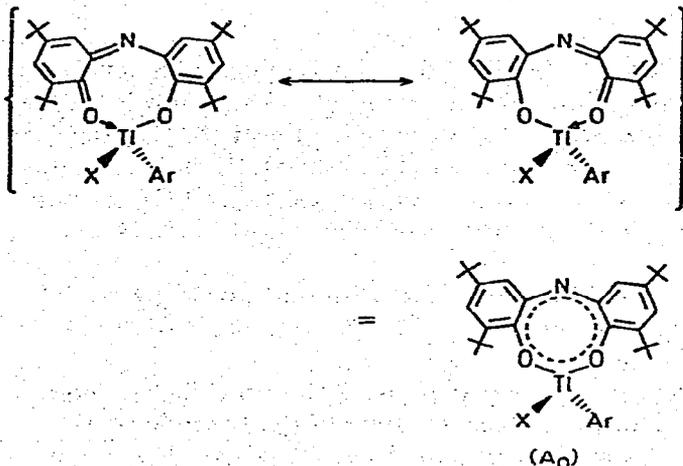
tur (III) wurde ebenfalls versucht. Die ESR-Untersuchungen zeigten, dass diese Radikale unter der Einwirkung von PhTiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{TFA}$) zwar zerstört wurden, jedoch wurden nur diamagnetische farblose Reaktionsmischungen erhalten.

Diskussion

Die diamagnetischen Komplexe (VI)-(XIV)

A. Umsetzung von (I) mit ArTiCl_2 und ArTiBr_2 zu (VI)-(X)

Molekulargewicht und Elementarzusammensetzung der erhaltenen Komplexe zeigen, dass im Einklang mit den ESR-Ergebnissen eine ArTiX_2 -Molekel mit zwei Molekeln (I) unter Abspaltung von einem Molekül NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) reagiert hat. Die IR- und NMR-Spektren beweisen die Abwesenheit von OH- und NH-Protonen, so dass in Analogie zu früheren Untersuchungen über das reaktive Verhalten von (I) zunächst für die Endprodukte die Struktur (A_0) mit tetraedrisch koordiniertem Ti angenommen werden könnte.



In ArTiX_2 ist also ein Halogen ersetzt worden durch den 2- oder 3-zähligen Liganden N -[2-Oxylat-3,5-di-*t*-butylphenyl]-3,5-di-*t*-butylchinonimin-(1,2) den wir mit $(\text{O}^{\text{N}}\text{O})$ abgekürzt haben.

Die chemischen Befunde sind mit (A_0) in Übereinklang. Das X^- -Anion kann mit AgNO_3 gefällt werden, der Abbau zum substituierten Phenoxazinyl- bzw. Phenoxazon-semichinon ist verständlich. Der Ligand $(\text{O}^{\text{N}}\text{O})$ steht im Oxidationszustand genau zwischen den letzteren Systemen und wird sofort auch als redoxamphoterer System erkannt. Sein Abbau zum Phenoxazin-System (XVII) beweist, dass $(\text{O}^{\text{N}}\text{O})$ in den Komplexen tatsächlich offen zu formulieren ist und man es also nicht mit einem geschlossenen Liganden des Phenoxazonotyps (XVIII) zu tun hat.

Aufspaltungsmuster und Grösse der $^{203/205}\text{Ti}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der PMR-Spektren (vgl. Fig. 3) zeigen eindeutig das Vorliegen eines $\text{ArTi} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{N}$ bzw. Halogen)-Systems. Man findet die Signale der *o*-, *m*- und *p*-Protonen des Ph-Ti-Systems zum Dublett aufgespalten entsprechend einer Kopplung mit

den Tl-Isotopen ^{203}Tl und ^{205}Tl (mit jeweils $I = \frac{1}{2}$), die aufgrund fast gleicher magnetischer Momente nicht aufgelöst werden können. Jedes Signal wird durch ^1H - ^1H -Kopplungen des Aryl-Systems noch zu einem Dublett (*o*-Proton) bzw. Triplet (m- und *p*-Proton) aufgespalten. Gegenüber dem ArTlX_2 -System ($\text{X} = \text{Hal}$) sind die Tl-Kopplungskonstanten wesentlich erniedrigt, was für einen starken Komplexierungsgrad des Tl-Atoms spricht. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit der in der PMR-Spektroskopie von Organothallium-Verbindungen allgemein vertretenen Annahme, dass für die Tl- ^1H -Kopplungen vorwiegend Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen über das 6 *s*-Orbital bestimmend werden, so dass die Kopplung mit abnehmendem *s*-Anteil der betreffenden Tl-C-Bindung abnehmen sollte [11]. Die Sicherung der Tl-Kopplungen wurde durch PMR-Messung bei verschiedenen Senderfrequenzen (60 MHz, 90 MHz) erbracht.

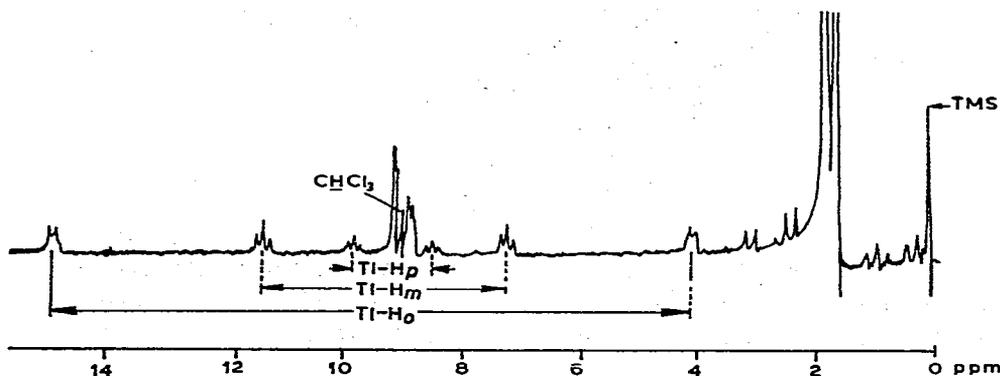


Fig. 3. 90 MHz Protonenspektrum von (VI) in CDCl_3 (Sweep 1000 Hz, $J(\text{Tl}-\text{H}_o) = 738.5$ Hz, $J(\text{Tl}-\text{H}_m) = 292.8$ Hz, $J(\text{Tl}-\text{H}_p) = 96.5$ Hz).

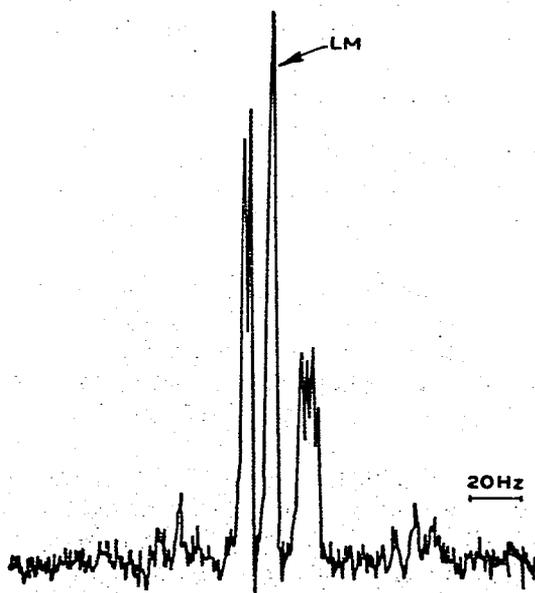
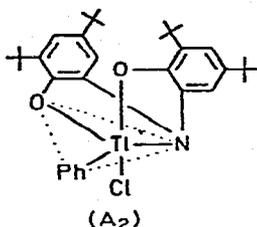
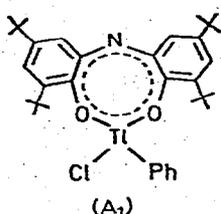


Fig. 4. Ausschnitt aus dem 60 MHz-Protonenspektrum von (VI) in C_6D_6 . Multipllett der aromatischen Protonen von ($\text{O}^{\text{N}}\text{O}$). LM = Lösungsmittelpeak.

Die Integration des PMR-Spektrums von (VI) ergibt genau das durch (A) geforderte Verhältnis von 4 aromatischen Protonen des ($O^N\bar{O}$)-Systems zu 5 Protonen des Ph-Tl-Systems. Allerdings registriert man für die aromatischen Protonen des ($O^N\bar{O}$)-Systems ein Multiplett aus zwei Signalgruppen, einem Quartett 1/1/1/1 bei höherem Feld, entsprechend 2 Protonen, und einem Dublett 1/1, dessen Intensität ebenfalls 2 Protonen entspricht. Dieses Multiplett ist besonders gut aufgelöst im 60 MHz-PMR-Spektrum von (VI) in C_6D_6 (Fig. 4). Dieser Befund spricht gegen die unverzerrte Struktur (A_0), bei der ein AB-Aufspaltungsmuster für diese Protonen zu erwarten wäre.

Als strukturelle Alternativen zu (A_0), die diesem Ergebnis Rechnung tragen, schlagen wir deshalb die planar verzerrte Struktur (A_1) mit zweizähni-gem Liganden ($O^N\bar{O}$) und die trigonal-bipyramidale Struktur (A_2), entsprechend einem dreizähni-gem Angriff von ($O^N\bar{O}$), vor.



Eine bisapicale Anordnung der beiden O-Liganden in (A_2) lässt dagegen ein verzerrtes AB-System erwarten. Beide strukturellen Alternativen sind mit dem koordinativen Verhalten des Thalliums in Übereinstimmung.

B. Umsetzung von (I) mit $ArTl(OCOCF_3)_2$ und $Ar_2Tl(OCOCF_3)$ zu (XI)-(XIV)

Die Elementarzusammensetzungen der Reaktionsprodukte der Monoarylthallium-bis-(trifluoracetate) zeigen, dass im Verlauf der Umsetzung beide TFA-Gruppen substituiert werden. Sie werden als NH_4TFA gefunden. Jedoch scheidet ein Komplex $ArTl(O^N\bar{O})_2$ mit zwei Liganden (II) aufgrund des C/N-Verhältnisses und des Molekulargewichtes aus. Stattdessen deuten die Untersuchungsergebnisse auf die Bildung von Diarylthallium(III)-Komplexen mit dem Liganden ($O^N\bar{O}$) hin. Direkte chemische Beweise für diese Annahme sind die Umsetzung von (I) mit Diarylthallium(III)-trifluoracetaten, die identische Produkte liefert, sowie die Spaltung der Komplexe (XI)-(XIV) mit verd. HCl, die quantitativ Ar_2TlCl liefert.

Wir nehmen an, dass auch bei der Umsetzung von (I) mit Arylthallium(III)-bis(trifluoracetaten) zunächst Primärkomplexe mit einer zu (A) analogen Zusammensetzung entstehen, die im Verlauf der Reaktion bzw. bei der Isolierung und Reinigung der Produkte disproportionieren. Die leichte Disproportionierung von Arylthallium-bis(trifluoracetaten) in Diarylthallium- und Thallium(III)-trifluoracetat ist bekannt [10].

In Analogie zu (A_0) schlagen wir für die Endprodukte dieser Umsetzungen zunächst die symmetrische Struktur (B_0) mit tetraedrischer Koordination vor.

Die PMR-Spektren der Komplexe (XI)-(XIV) sind in Übereinstimmung mit der Annahme von Diarylthallium(III)-Komplexen mit dem Liganden ($O^N\bar{O}$) (Fig. 5). Man findet das charakteristische Multiplett der Diarylthallium-Gruppierung sowie zwei verschiedene t-Butylgruppen und das AB-System der arom. Protonen des Liganden.

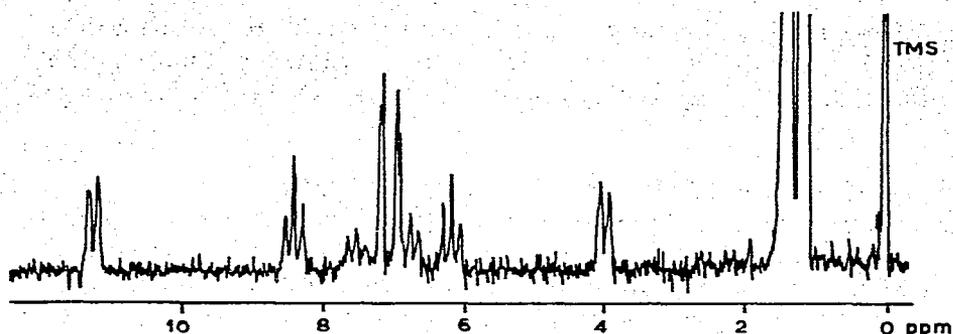
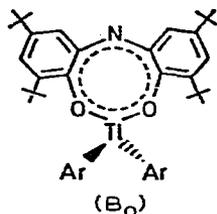
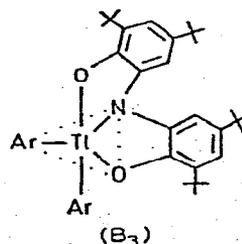
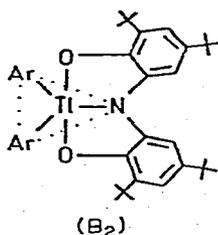
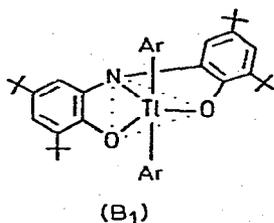


Fig. 5. 60 MHz PMR-Spektrum von (XI) in CDCl_3 [$J(\text{Ti}-\text{H}_o) = 438.0$ Hz; $J(\text{Ti}-\text{H}_m) = 134.0$ Hz; $J(\text{Ti}-\text{H}_p) = 46.5$ Hz].

Im Gegensatz zu den Komplexen (A) scheinen die Reaktionsprodukte der Arylthallium(III)-trifluoracetate durch die Struktur (B_0) vollständig beschrieben zu sein, es ist insbesondere nicht erforderlich, eine planar verzerrte Struktur analog zu (A_1) anzunehmen. Jedoch lassen sich aufgrund der bisherigen Unter-



suchungen Komplexe mit $KZ = 5$ nicht ausschliessen. Diese wären unter Annahme einer linearen C—Tl—C-Anordnung [12], entsprechend der Struktur (B_1) zu formulieren. Allerdings wurde hierbei der ($\text{O}^{\text{N}}\text{O}$)-Ligand drei äquatoriale Positionen besetzen, was aus sterischen Gründen unwahrscheinlich scheint. Wir schlagen deshalb eine weitere trigonal-bipyramidale Struktur (B_2) mit bisäquatorialem Angriff des ($\text{O}^{\text{N}}\text{O}$)-Liganden vor.



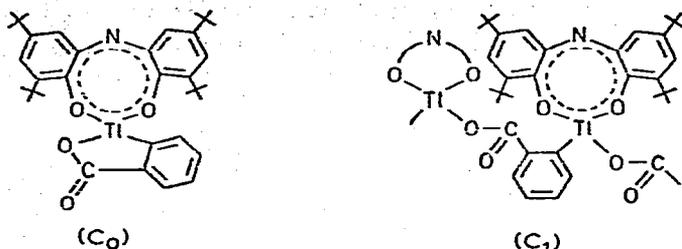
In (B_2) nehmen in Übereinstimmung mit den allgemeinen Beobachtungen in der Komplexchemie die elektronegativsten Liganden die apicalen Positionen ein. Durch Vergrößerung des Tl—N-Abstandes gelangt man unmittelbar zur Struktur (B_0) zurück.

Aufgrund der PMR-Spektren ist praktisch die Struktur (B_3) mit bisäquatorialapicalem Angriff von ($\text{O}^{\text{N}}\text{O}$) auszuschliessen, da hier der Ligand ($\text{O}^{\text{N}}\text{O}$) sehr unsymmetrisch ist und ausserdem die beiden Arylringe nicht äquivalent sein sollten. Der geringe Einfluss der Solvatation auf die Tl— ^1H -Kopplungs-

konstanten der hergestellten Komplexe spricht für eine hohe Koordinationszahl, da hier Erhöhungen der *KZ* durch Solvataion unwahrscheinlich werden. Wir glauben daher, dass die trigonal-bipyramidale Struktur (B_2) die wahrscheinlichste ist.

C. Umsetzung von (I) mit $o\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{TiX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{OCOCF}_3$)

Aus den Molgewichten und analytischen Daten folgt auch hier, dass beide Reste X im Verlauf der Reaktion abgespalten werden. Die Untersuchungen sind in beiden Fällen in Übereinstimmung mit der Annahme eines Komplexes des *o*-Carboxyphenylthallium(III)-ions mit ($\text{O}^-\text{N}^+\text{O}$), für den wir als strukturelle Alternativen die monomere Struktur (C_0) und die polymere Struktur (C_1) vorschlagen. Die Struktur (C_1) könnte für das ausserordentlich geringe Lösungsvermögen verantwortlich gemacht werden. In beiden Strukturen liegt $KZ = 4$ am Ti-Atom vor, bei (C_0) wird das Ti-Atom intramolekular durch die *o*-ständige Carboxylatgruppe cheliert, bei (C_1) dagegen intermolekular.



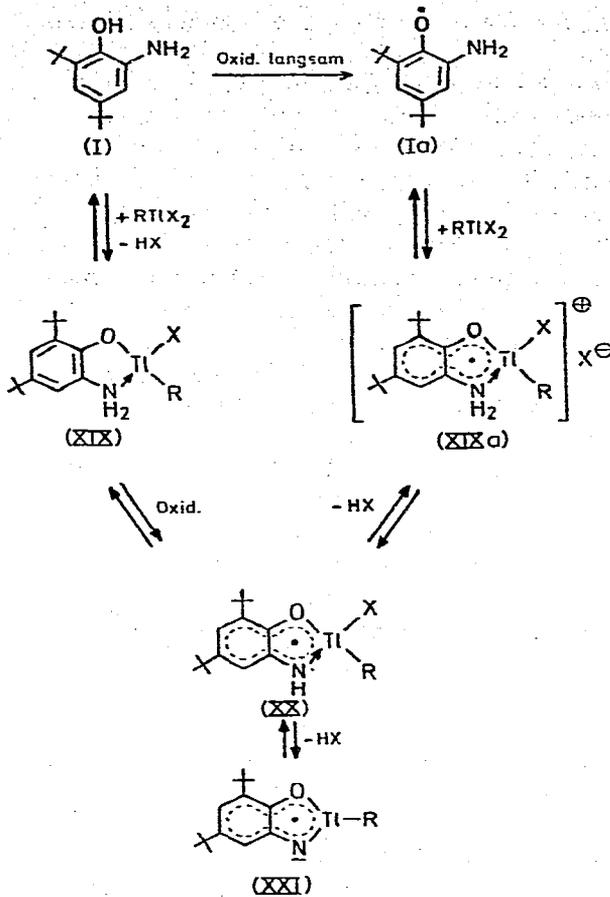
Die IR-Spektren beweisen eindeutig die Abwesenheit der freien Carboxylgruppe, wir ordnen die starken Banden bei 1538 und 1347 cm^{-1} der Carboxylatabsorption zu. Das Massenspektrum von (XV) zeigt neben dem erst bei hoher Verstärkung sichtbaren Molpeak bei $m/e = 747$ Peaks mit sehr hohen m/e -Werten in Übereinstimmung mit der Annahme einer polymeren Struktur (C_1).

Der Reaktionsweg der durchgeführten Reaktionen

Da sowohl Organothallium(III)-Verbindungen als auch das Aminophenol (I) redox- und koordinationsambivalente Systeme darstellen, sind die Reaktionen durch Kombination von Koordinations- und Redoxwirksamkeit der Partner zu erklären. Die bisher durchgeführten ESR-Untersuchungen lassen einige Schlüsse auf den Reaktionsweg zu.

Die durchgeführten ESR-Untersuchungen zeigen, dass es gleichgültig ist, ob das Aminophenol (I) oder das daraus durch Oxidation entstehende Aminophenoxy (Ia) mit der Organothallium-Verbindung umgesetzt werden. Sowohl (I) als auch (Ia) werden in einem schnellen Reaktionsschritt von RTiX_2 abgefangen, wobei entweder das Chelat (XIX) oder das Radikalion (XIXa) entsteht. Durch einen Einelektronenübergang entsteht aus (XIX) das Radikal (XX), das andererseits auch aus (XIXa) durch HX-Abspaltung gebildet werden kann.

ESR-spektroskopisch lässt sich zunächst das Radikal (Ia) nachweisen, dessen Signal nach RTiX_2 -Zugabe sofort verschwindet. An seiner Stelle tritt ein grosses Dublett auf, dessen Komponenten in je fünf breite Linien, die bei höherer Temperatur noch weiter aufgelöst werden können (Fig. 1a), aufgespal-



ten sind, Dieses Signal kann dem Radikal (XX) zugeordnet werden. Es lässt sich mit den Konstanten $a_{Ti} = 53.8$, $a_N = 5.25$, $a_{N-H} = 5.55$, $a_{H_5} = 3.45$ und $\Delta H = 1.65$ G in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum simulieren (Messtemperatur: $50^\circ C$).

Die Zuordnung der Kopplung von 3.45 G zu H_5 (*p*-Stellung zur Aminogruppe) wurde vorgenommen in Anlehnung an die Zuordnung in den freien Semichinonen [8].

Der Austausch des N-H-Protons mit CD_3OD ergibt eine Reduzierung der HFS-Komponenten auf 4 Linien je Gruppe in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass am N-Atom von (XX) noch ein koppelndes, austauschbares Proton vorhanden ist, das gegen Deuterium ersetzt wird. Die Simulation des Spektrums liefert mit $a_N = 5.25$ G, $a_D = 0.85$ G (was dem Austausch eines Protons mit $a = 5.55$ G entspricht) und $a_{H_5} = 3.45$ G bei $\Delta H = 1.65$ G befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

Dass in (XX) noch ein Ligand X mit dem Ti-Atom in Wechselwirkung steht, folgt aus der Tatsache, dass $PhTiCl_2$ und $PhTiF_2A_2$ in Pyridin mit (I) zwar Radikale mit derselben HFS ergeben, dass aber die jeweiligen Ti-Kopplungskonstanten stark verschieden sind. Während die Ti-O-Bindung weitgehend ionogen ist, ist die Ti-Cl-Bindung noch stark kovalenter Natur. Die Variation des elektronegativen Restes X und der Arylthallium-Gruppe zeigen, dass durch

Erhöhung der Elektronendichte am Tl der Wert von a_{Tl} erniedrigt wird. Untersuchungen hierzu sind im Gang.

Durch Abspaltung eines weiteren HX-Moleküls kann aus dem Radikal (XX) das Radikal (XXI) entstehen, dessen ESR-Spektrum mit dem Signal Fig. 1b korreliert werden kann. Das experimentelle Spektrum lässt sich mit $a_{\text{Tl}} = 144.2$ G, $a_{\text{N}} = 6.6$ G, $\Delta H = 6.3$ G befriedigend simulieren. Für diese Interpretation spricht besonders, dass (XXI) sehr schnell in stark basischen Lösungsmitteln wie Pyridin und aliphatischen Aminen gefunden wird und bei geeigneter Reaktionsführung dort das einzige paramagnetische Reaktionsprodukt ist. Die Vergrößerung der Tl-Kopplung beim Übergang von (XX) nach (XXI), die mit einer Erhöhung des g -Faktors gekoppelt ist, kann auf die Deprotonierung und die Abspaltung des Liganden X vom Tl-Atom zurückgeführt werden. Es entsteht ein ungesättigter stark mesomerer Fünfringheterocyclus mit der O—Tl—N-Gruppierung und π -Elektronen-Sextett.

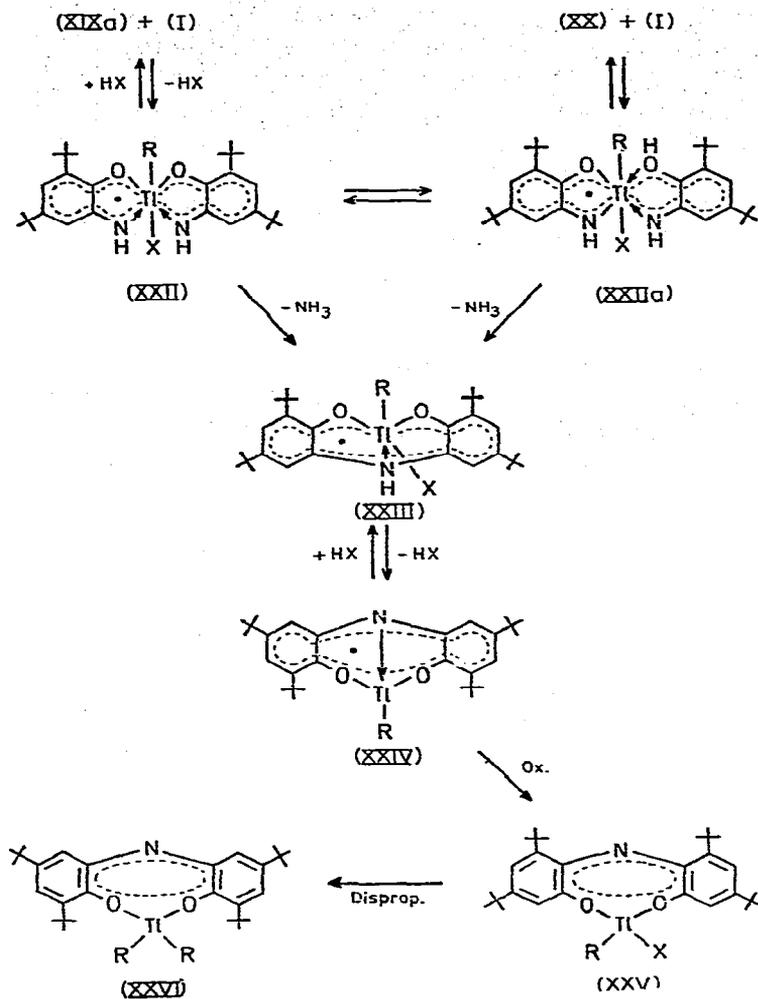
Die grossen Linienbreiten der Signale von (XX) und (XXI) lassen auf dynamische Effekte schliessen. Neben solvatationsabhängigen Paramomenten ist dabei die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass das Tl-Atom mehrere energiearme Positionen zwischen den O- bzw. N-Liganden einnehmen kann. Zur Klärung dieser Effekte sind systematische Untersuchungen im Gang.

Zur bisherigen Deutung des Reaktionsweges wurden nur Zwischenstufen mit kleinen Koordinationszahlen am Tl-Atom und die oxidierende Wirkung von Thallium(III)-Derivaten herangezogen. Die Tendenz von Organothallium-Verbindungen, höhere Koordinationszahlen auszubilden, macht eine Weiterreaktion unter Erhöhung der Koordinationszahl (KZ) wahrscheinlich. So kann ein zweites Molekül (I) mit den Radikalen (XIXa) oder (XX) zu Radikalen (XXII) bzw. (XXIIa) mit $KZ = 6$ reagieren, die rasch unter NH_3 - und HX-Eliminierung über Radikal (XXII) in Radikal (XXIV) übergehen, dem das ESR-Signal (1c) zugeordnet werden könnte. Allerdings ist eine befriedigende Interpretation dieses Spektrums bis jetzt nicht gelungen. Die Annahme dieses Reaktionsverlaufes wird gestützt durch die Beobachtung, dass Signal (1c) besonders schnell in schwachen Donorlösungsmitteln (wie DME) auftritt, während es bei starken Donoren (wie Pyridin, Methanol) erst nach viel längerer Reaktionszeit gefunden wird.

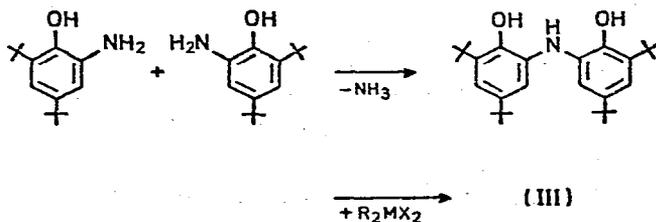
Das Aminophenol (I) verdrängt also in (XXII) bzw. (XXIIa) koordinierte Lösungsmittelmoleküle, wobei die Geschwindigkeit dieser Verdrängung naturgemäss vom Donorcharakter des Lösungsmittels abhängen sollte.

Für den Reaktionsverlauf und die Zuordnung des Spektrums (1c) zu Radikal (XXIV) sprechen auch die Tatsachen, dass keine austauschbaren Protonen und keine Wechselwirkung des Tl-Atoms mit dem elektronegativen Liganden X gefunden wird und dass bei Umsetzung des N-äthylierten Aminophenols (I) mit Arylthallium-Verbindungen nur das (1a) entsprechende Radikal gefunden werden kann.

Im Unterschied zu den Reaktionen der Organogermanium-, -zinn- und -blei-Verbindungen mit (1) sprechen diese Untersuchungen dafür, dass hier nicht zuerst der Aufbau des (O^NO)-Liganden stattfindet, sondern in Gegenwart von Organothallium-Verbindungen die komplex gebundenen Liganden kondensieren, im Sinne einer intramolekularen Reaktion. In der Tat ist die Kondensation in Gegenwart des Organothalliums viel rascher, als sie es beim



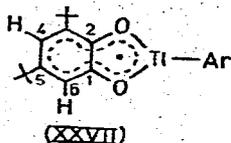
freien Aminophenol ist, bei dem kondensierte Spezies erst im Verlauf von Tagen festzustellen sind.



Wir nehmen an, dass in Gegenwart von Luftsauerstoff die Radikale (XXIII) und (XXIV) zu den diamagnetischen Primärkomplexen (XXV) weiter oxidiert werden, die für X = TFA im Verlauf des Aufarbeitens und Reinigens unter Bildung von (XXVI) disproportionieren.

Das Radikal (1d) führen wir zurück auf eine Konkurrenzreaktion zum obenstehenden Mechanismus, bei der, vor allem in O-Donorlösungsmitteln, ein

Austausch der Aminylgruppe in (XX) gegen eine OH-Gruppe eintritt. Dabei entsteht das *o*-Semichinon (XXVII), das wir eindeutig durch Umsetzen von 3,5-Di-*t*-butylhydrochinon-(1,2) mit ArTlX_2 bestätigen konnten. Hierbei finden wir mit (1d) identische Spektren ($a_{\text{Tl}} = 11.0 \text{ G}$, $a_{\text{H}_4} = 2.9 \text{ G}$, Methanol).



Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden angefertigt mit einem Perkin-Elmer-Gerät (Modell 221) in KBr und in einem Fall in CCl_4 . NMR-Spektren wurden auf einem Varian A 60 bzw. Bruker H 90 aufgezeichnet. Bei der Aufnahme der PMR-Spektren ergibt sich als experimentelle Schwierigkeit, dass eine weit überdurchschnittliche Konzentration hergestellt werden muss, um die Protonen des Arylthalliums-Systems neben den vielen *t*-Butylprotonen sichtbar zu machen. ESR-Spektren wurden auf einem Varian E12-Spektrometer angefertigt. Zur Spektrensimulation diente das Varian-Datensystem S-122.

Die Arylthallium(III)-trifluoracetate und die Diarylthallium-trifluoracetate wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und durch Ionenaustausch in die entsprechenden Halogenide übergeführt [10, 13]. PhTlCl_2 wurde durch Umsetzung von Phenylborsäure mit $\text{TlCl}_3 \text{ aq}$ in wässrigem Medium erhalten [9a].

Das *o*-Aminophenol (I) wurde nach Literaturvorschriften dargestellt und umkristallisiert [8].

Darstellung der Komplexe (VI)-(XVI)

Arbeitsvorschrift. Zur äthanol. Lösung von (I), die 24 Stdn. an der Luft teilweise oxidiert war, wird im Verlauf einer Stunde die äthanol. Lösung von ArTlX_2 zugetropft, bis zu einem Mol-Verhältnis $(\text{I})/\text{ArTlX}_2 = 2/1$. Die sofort eintretende Reaktion ist erkenntlich an der starken Farbintensivierung und der beginnenden Ausscheidung von Kristallen an der Reaktionsgefäßwandung. Es wird einige Zeit nachgerührt und 2-3 Tage stengelassen. Die Reaktionslösung wird mit Äther versetzt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers wird vorsichtig umkristallisiert, wobei sich als universellstes Umkristallisationsmedium Methanol erwiesen hat.

Die Reaktionsprodukte von $o\text{-HOCC}_6\text{H}_4\text{TlX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCOCF}_3$) sind ätherunlöslich und wurden nur durch Auswaschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln gereinigt. Obwohl die beiden Verbindungen nach IR-Spektrums und C-H-Analyse identisch sind, empfiehlt es sich, bei der Synthese von $o\text{-HOCC}_6\text{H}_4\text{TlCl}_2$ auszugehen, da das hierbei anfallende Produkt wesentlich reiner ist.

Die analytische Daten der Verbindungen (VI)-(XV) sind in Tabelle 3 angegeben.

Die ESR-Untersuchung der Reaktion

ArTlX_2 und (I) wurden in festem Zustand in das ESR-Röhrchen eingewo-

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (VI)–(XV)

Tit-Komponente	Produkt	Typ	Fp, °C (Zers.)	Aus- beute (%)	Umkrist. Medium	Elementaranalyse Gef. (Ber.) (%)				Masse
						C	H	N	Hal	
$C_6H_5TiCl_2$	VI	A	169 (Zers.)	85	CH_3OH	55.14 (55.19)	6.26 (6.15)	1.78 (1.89)	4.65 (4.79)	744 ^a (739.28)
$p-CH_3C_6H_4TiCl_2$	VII	A	170-172 (Zers.)	75	CH_3OH	56.71 (55.75)	6.32 (6.30)	1.77 (1.86)	4.43 (4.70)	741 ^a (753.30)
2,4,6-(CH_3) ₃ $C_6H_2TiCl_2$	VIII	A	120-122 (Zers.)	83	C_2H_5OH	56.13 (56.82) ^b	7.07 (6.59)	1.67 (1.79)	3.85 (4.53) ^b	762 ^a (781.34)
$p-ClC_6H_4TiCl_2$	IX	A	193-195	39	CH_3OH	52.56 (52.73)	5.51 (5.74)	1.67 (1.81)	8.97 (9.16)	(773.62)
C_6H_5TiBr	X	A	145 (Zers.)	35	CH_3OH	52.33 (52.06)	5.74 (5.79)	2.00 (1.79)	10.00 (10.19)	(783.74)
$C_6H_5TiTFA_2$	XI	B	178-181	80	CH_3OH	61.45 (61.47)	6.54 (6.47)	1.99 (1.79)		781 ^c (780.88)
$p-CH_3C_6H_4TiTFA_2$	XII	B	187-189	87	CH_3OH	62.07 (62.30)	6.51 (6.74)	2.06 (1.73)		809 ^c (809.92)
2,4,6-(CH_3) ₃ $C_6H_2TiTFA_2$	XIII	B	183-185	90	CH_3OH	63.87 (63.82)	7.72 (7.24)	1.95 (1.62)		865 ^c (865.00)
$p-ClC_6H_4TiTFA_2$	XIV	B	198-200	94	CH_3OH	56.19 (56.49)	5.78 (5.70)	1.76 (1.65)	8.80 (8.34)	850 ^c (849.76)
$o-HOOC_6H_4TiCl_2$	XV	C	ab 182 (Zers.)	29	CH_3OH	56.58 (56.24)	5.91 (5.95)	1.83 (1.88)		747 ^d (746.82)

^a Kryoskopisch (nach Beckmann in Benzol), ^b Berechnet für VIII mit 2 Mol Kristalläthanol (die der Komplex laut NMR-Spektrum enthält), ^c Massenspektrometrisch, ^d Im Massenspektrum treten neben $m/e = 74.7$ noch Peaks mit m/e -Werten bis 950 auf.

gen (in definierten Verhältnissen), mit Lösungsmittel überschichtet und durch rasches Umschütteln zur Reaktion gebracht. Nach Spülen mit Reinstickstoff wurden die Lösungen sofort vermessen.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur

- 1 A.B. Shapiro und E.G. Rozantsev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 1650; *Chem. Abstr.*, (1967) 65560q.
- 2 H.B. Stegmann und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1279.
- 3 H.B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 481.
- 4 H.B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 538.
- 5 H.B. Stegmann, F. Stöcker und G. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.*, 755 (1972) 17.
- 6 H.B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, *Phosphorus, im Druck.*
- 7 H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider, K. Scheffler und W. Knapp, *Unveröffentlichte Beobachtungen.*
- 8 H.B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 262.
- 9 (a) A.G. Lee, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 537.
(b) J.P. Maher und D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1965) 637.
- 10 A. McKillop, J.D. Hunt und E.C. Taylor, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 77.
- 11 J.P. Maher und D.F. Evans, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 176.
- 12 (a) G.B. Deacon, J.H.S. Green und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3411.
(b) G.B. Deacon und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6107.
- 13 A. McKillop, J.S. Fowler, M.J. Zelesko, J.D. Hunt, E.C. Taylor und G. McGillivray, *Tetrahedron Letters*, (1969) 2423.
- 14 F. Challenger und B. Parker, *J. Chem. Soc.*, (1931) 1462.