

DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $[\text{Me}_3\text{TlCN}]^-$ UND $[(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$

TRAUTE EHEMANN und KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 5 November 1973)

Summary

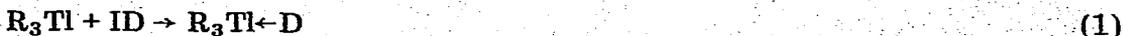
The preparation, some properties and the vibrational spectra of $\text{NMe}_4 - [\text{Me}_3\text{TlCN}]^-$ (I) and $\text{NMe}_4 [(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$ (II) are reported. A C_{3v} point-group can be assigned to the complex anion in (I), whereas in (II) a linear $\text{Tl}-\text{F}-\text{Tl}$ -bridged system (symmetry D_{3h}) is present.

Zusammenfassung

Es wird über Darstellung, einige Eigenschaften und die Schwingungsspektren von $\text{NMe}_4 [\text{Me}_3\text{TlCN}]^-$ (I) und $\text{NMe}_4 [(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$ (II) berichtet. Das komplexe Anion von (I) lässt sich der Punktgruppe C_{3v} zuordnen, während bei (II) eine gestreckte $\text{Tl}-\text{F}-\text{Tl}$ -Brücke (Symmetrie D_{3h}) vorliegt.

I. Einleitung

Im Gegensatz zu den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums ist die Fähigkeit der Trialkyle des Thalliums, im Sinne von Gleichung (1) als



Akzeptor zu fungieren, nur sehr gering ausgeprägt [1]. Man kann dieses Verhalten mit dem energetisch sehr ungünstigen $6p_z$ -Orbital der sp^2 -hybridisierten Trialkylthalliumverbindungen in Zusammenhang bringen, das für das dreibindige Thallium die Ausbildung von mit den entsprechenden Dialkylen des Quecksilbers isoelektronischen Dialkylthalliumkationen $[\text{R}-\text{Tl}-\text{R}]^+$ begünstigt [1]. Während sich aus der Lösung von Trimethylthallium in flüssigem NH_3 ein instabiles Addukt $\text{TlMe}_3 \cdot 0.4 \text{NH}_3$ isolieren lässt [2] und Trimethylamin ein allerdings leicht dissoziierbares Addukt $\text{M}_3\text{N}-\text{TlMe}_3$ bildet [3], zeigen Me_2NH und Et_2NH keine Neigung, gemäss (1) zu reagieren [3]. Demgegenüber sind Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{TlX}_3]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Me}$) und $[\text{R}_2\text{TlX}_2]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ u.a.) [4] mit grossen Kationen bekannt, ebenso wird die Existenz von $[\text{Tl}(\text{C} \equiv \text{C}-\text{R})_4]^-$ [2] und $[\text{TlMe}_4]^-$ [5] erwähnt. Es war daher zu erwarten, dass stark

basische Donatoren D, wie sie im F^- -Ion und im CN^- -Ion vorliegen, zu stabilen Komplexen gemäss (1) führen würden.

II. $NMe_4 [TlMe_3 CN]$

Vereinigt man feingepulvertes $NMe_4 CN$ mit überschüssigem Trimethylthallium, so beobachtet man selbst beim Erwärmen auf $80^\circ C$ während mehrerer Stunden keinerlei Reaktion. Setzt man der Mischung jedoch etwas Toluol zu, so bilden sich alsbald zwei flüssige Phasen, von denen die spezifisch schwerere beim Abkühlen erstarrt. Die nach Gleichung (2) entstandenen farblosen, schuppenartigen, lichtempfindlichen hygroskopischen Kristalle schmelzen bei $95^\circ C$; sie lösen sich nur wenig in Toluol, gut hingegen in Nitrobenzol.



Das in Tabelle 1 wiedergegebene und mit den Zuordnungsvorschlägen versehene Schwingungsspektrum des $NMe_4 [Me_3 TlCN]$ weist für das komplexe Anion Merkmale der zu erwartenden Punktgruppe C_{3v} auf, wenngleich die reguläre Achsialtetraedersymmetrie etwas gestört zu sein scheint. Darauf deutet die langwellige Schulter der $\nu_{as}(TlC_3)$ im IR-Spektrum bei 422 cm^{-1} hin sowie die dadurch bedingte Symmetrierniedrigung des NMe_4^+ -Kations, erkennbar an der Aufspaltung der dreifach entarteten NC_4 -Valenzschwingung im Raman-Spektrum in ein Dublett bei $948/952\text{ cm}^{-1}$.

Für die Zuordnung von $\nu_s(TlC_3)$ zu der Bande bei 453 cm^{-1} und $\nu_{as}(TlC_3)$ zu $438/422\text{ cm}^{-1}$ sind die Intensitätsverhältnisse des IR-Spektrums entschei-

TABELLE 1
SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $NMe_4^+ [Me_3 TlCN]^-$

IR		Raman		Zuordnung
cm^{-1}	Int. ^a	cm^{-1}	Int. ^a	
3025	m	3028	s	$\nu(CH_3) [NMe_4^+]$
		2973	st	$\nu_{as,s}(CH_3)$
2940	m	2927	s	
2900	m	2918	st	
2100	m	2098	st	$\nu(CN)(A_1)$
		1460	s	$\delta_{as}(CH_3)$
1410	s	1420	s	
1380	s			
1170	s(br)			$\delta_s(CH_3)$
1135	(Sch)	1135	st	
		1122	st	
950	st	948	m	$\nu_{as}(NC_4)[NMe_4^+]$
		952	m	
922	(Sch)			$\nu_s(NC_4)[NMe_4^+]$
		748	m	
715	st(br)			$\rho(CH_3)$
660	(Sch)			
		484	s	$\nu_s(TlC_3)(A_1), \delta(NC_4)[NMe_4^+]$
453	m-st	455	st	
438	st	447	st	
422	(Sch)			$\nu_{as}(TlC_3)(E)$
				$\nu_{as}(TlC_3)$
232	(Sch)			$\nu[Tl-(CN)](A_1)$
225	st	225	s	
		170	m	$\delta(TlC_3)(A_1)$

^ast, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (Sch), Schulter; (br), breit.

dend. Die praktisch gleich grosse Intensität von $\nu_{as}(\text{TlC}_3)$ im Raman-Spektrum (447 cm^{-1}) mit $\nu_s(\text{TlC}_3)$ rührt von der zufälligen Koinzidenz mit $\delta_{as}(\text{NC}_4)$ des NMe_4^+ -Kations her. Ungeklärt bleibt zunächst nur die schwache Raman-Linie bei 484 cm^{-1} . Vergleicht man die Lage der TlC_3 -Valenzschwingung des $[\text{Me}_3 \text{TlCN}]^-$ -Komplexes mit der im IR-Effekt beobachteten $\nu_{as}(\text{C-Tl-C})$ des gestreckten $\text{Me}_2 \text{Tl}^+$ -Kations (557 cm^{-1}) [6], so lässt sich deren langwellige Verschiebung zwanglos mit den eingangs formulierten energetisch ungünstigen Bindungsverhältnissen eines sp^3 -hybridisierten Thalliums gegenüber dem sp -hybridisierten $\text{Me}_2 \text{Tl}^+$ -Ions in Verbindung bringen, was einer Lockerung der Tl-C -Bindung entspricht.

Die Lage von $\nu[\text{Tl}-(\text{CN})]$ bei 225 cm^{-1} ist demgegenüber sehr viel langwelliger, was sowohl mit der grösseren schwingenden Masse der CN-Gruppe als auch mit der deutlich polaren $\text{Tl}-(\text{CN})$ -Bindung erklärbar ist. Im Verhältnis zu vergleichbaren Schwingungen, z.B. $\nu_{as}(\text{Al-CN-Al})$ im $[\text{Me}_3 \text{Al-CN-AlMe}_3]^-$ (320 cm^{-1}) [7] und $\nu[\text{Ga}-(\text{CN})]$ im $[\text{Me}_3 \text{GaCN}]^-$ (322 cm^{-1}) [8] steht die $\text{Tl}-(\text{CN})$ -Valenzschwingung des $[\text{Me}_3 \text{TlCN}]^-$ in plausibler Relation.

Die kurzwellige Verschiebung von $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ des $\text{NMe}_4 \text{CN}$ (2050 cm^{-1}) nach Addition am Trimethylthallium (2100 cm^{-1}) entspricht allen diesbezüglichen Erfahrungen [7–9] und ist eine sichere Stütze für das Vorliegen einer C-gebundenen CN-Gruppe.

III. $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3 \text{Tl})_2 \text{F}]$

Kondensiert man Trimethylthallium im Überschuss auf in Toluol suspendiertes, zuvor bei 175°C im Vakuum getrocknetes, wasserfreies $\text{NMe}_4 \text{F}$, so beobachtet man beim Erwärmen auf 75°C völlige Auflösung. Beim Abkühlen entstehen farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 103°C , wobei Zersetzung stattfindet. Das gemäss Gleichung (3) entstandene Präparat ist sauerstoff-, hydrolyse- und lichtempfindlich, lässt sich aus warmem Toluol umkristallisieren und ist in unpolaren Lösungsmitteln nur wenig löslich.

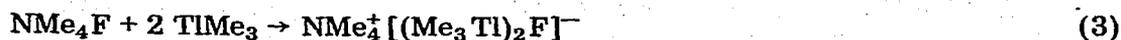


Tabelle 2 enthält das Schwingungsspektrum des $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3 \text{Tl})_2 \text{F}]$ mit den Zuordnungsvorschlägen. Für das komplexe Anion kommen als Strukturen $\text{Tl}_2 \text{F}$ -Gerüste mit gewinkelter $\text{Tl}-\text{F}-\text{Tl}$ -Brücke (C_{2v}) sowie mit gestreckter $\text{Tl}-\text{F}-\text{Tl}$ -Brücke in Betracht, wobei je nach Stellung der CH_3 -Gruppen (eclipsed D_{3h} , staggered D_{3d}) eine weitere Variante besteht. Die Symmetrie C_{2v} lässt mit Ausnahme der Schwingungen in A_2 kein Alternativverhalten zu, bei D_{3h} ist teilweises Alternativgebot zu fordern (A'_1 und E'' nur Raman, A''_2 nur IR und E' in beiden Effekten), während bei D_{3d} wegen des Symmetrie-zentrums vollständiges Alternativgebot gilt.

In dem für die Klärung des Problems besonders aufschlussreichen Bereich des Spektrums unterhalb 500 cm^{-1} , in dem die Schwingungen des $\text{C}_3 \text{Tl}-\text{F}-\text{TlC}_3$ -Gerüsts zu erwarten sind, werden im Raman-Effekt 3 Thallium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen bei 490 , 455 und 438 cm^{-1} beobachtet. Der schwachen Raman-Linie bei 438 cm^{-1} entspricht eine sehr starke IR-Absorption. Diese Verhältnisse entsprechen vollkommen den spektroskopischen Erwartungen für die Punktgruppe D_{3h} mit gestreckter $\text{Tl}-\text{F}-\text{Tl}$ -Brücke und

TABELLE 2
SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4^+[(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$

IR		Raman		Zuordnung
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
3010	s	3030	ss	$\nu(\text{CH}_3)[\text{NMe}_4^+]$
		2995	s	
2940	s	2955	s	$\nu(\text{CH}_3)$
2920	s	2925	s	
1415	s	1415	s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1405	s	
		1135	st	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1115	ss			
1025	s-m			
950	sst	965	m	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)[\text{NMe}_4^+]$
		760	m	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)[\text{NMe}_4^+]$
710	sst(br)			$\rho(\text{CH}_3)$
540	s			
		490	ss	$(E'') \nu_{\text{as}}(\text{TlC}_3)$
455	(Sch)	455	sst	$(A_1') \nu_{\text{s}}(\text{TlC}_3), \delta(\text{NC}_4)[\text{NMe}_4^+]$
	$[\delta(\text{NC}_4)]$			
438	st	438	(Sch)	$(E') \nu_{\text{as}}(\text{TlC}_3)$
308	(Sch)			
285	(Sch)	284	s	
250	st(br)			$(A_2'') \nu_{\text{as}}(\text{Tl-F-Tl})$
		163	m	$(A_1') \delta(\text{TlC}_3)$

eclipsed-Stellung der Methylgruppen, für die nach den Auswahlregeln je eine TlC_3 -Valenzschwingung der Klassen A_1' , E' und E'' im Raman-Spektrum sowie die Koinzidenz der E' -Schwingung im IR-Effekt Bedingung sind. Gestreckte Metall-Fluor-Metall-Brücken sind bei Metallalkylen von Elementen der 3. Hauptgruppe nichts Ungewöhnliches, wie die Beispiele der röntgenographisch gesicherten Struktur des $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-F-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ [10] und der schwingungsspektroskopisch untersuchten Komplexe des Galliums, $\text{M}^I[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{F}]$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{NMe}_4$ und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ zeigen [11].

Für $\text{NMe}_4^+[(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$ besteht allerdings eine spektroskopische Komplikation durch das Auftreten der dreifach entarteten NC_4 -Deformationsschwingung des NMe_4^+ -Kations bei 455 cm^{-1} , die mit der symmetrischen TlC_3 -Valenzschwingung der Klasse A_1' zufällig entartet. Nach allen spektroskopischen Erfahrungen [7,12,13] ist diese Bande jedoch sowohl im IR- als auch im Raman-Effekt stets sehr schwach, was der Beobachtung der schwachen IR-Absorption bei 455 cm^{-1} entspricht. Da diese Bande dagegen im Raman-Spektrum des $\text{NMe}_4^+[(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]^-$ mit sehr grosser Intensität auftritt, kann kein Zweifel an ihrer Zuordnung zur A_1' -Valenzschwingung (+ NC_4 -Deformation) bestehen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für den Strukturvorschlag D_{3h} ist das Auftreten der asymmetrischen Tl-F-Tl -Valenzschwingung bei 250 cm^{-1} , die nur im IR-Spektrum und hier mit sehr grosser Intensität beobachtet wird. Sie gehört somit zur Klasse A_2'' . Ihre Lage im Spektrum steht auch in plausibler Relation zu der entsprechenden Schwingung des $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Ga})_2\text{F}]$ (379 cm^{-1}) [11] und lässt, zugleich wegen ihrer sehr grossen Intensität im IR-Spektrum, einen Schluss auf das Vorliegen sehr polarer Tl-F-Tl -Bindungen zu. Der vorwiegend elektrostatische Bindungsmechanismus der Brücke macht die gestreckte Anordnung der Tl -Atome durchaus verständlich.

IV. Umsetzungen von Me_3Tl mit NMe_4N_3 und NMe_4SCN

Sämtliche Versuche, gemäss Gleichung (1) eine Adduktbildung zwischen NMe_4N_3 bzw. NMe_4SCN und Trimethylthallium zu erreichen, schlugen trotz zahlreicher Versuchsvariationen fehl. Zwar gelang es, bei Verwendung von $\text{N}(\text{t-Bu})_4\text{N}_3$ mit überschüssigem Trimethylthallium bei 50°C eine homogene, flüssige Phase zu erhalten; beim Anlegen des Hochvakuums destillierte jedoch das gesamte Trimethylthallium ab.

V. Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden unter sorgfältig getrocknetem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff ausgeführt. Längerwährende Umsetzungen wurden unter Lichtausschluss vorgenommen.

(1) $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{TlCN}]$

0.5 g NMe_4CN [12] werden nach Trocknung im Hochvakuum bei 90°C in 30 ml über Natrium getrocknetem Toluol suspendiert und 1.5 g Me_3Tl [14] aufkondensiert. Beim Erwärmen der Mischung auf 80°C bilden sich zwei flüssige Phasen aus; beim Abkühlen erstarrt die untere kristallin. Nach dem Abdekantieren der oberen Phase evakuiert man 2 Stunden im Vakuum. Ausbeute 0.95 g (50% d. Theorie). Analysen: Gef. C, 27.4; H, 6.0; N, 8.7. $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{Tl}$ ber. C, 27.51; H, 6.02; N, 8.02%.

(2) $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Tl})_2\text{F}]$

0.25 g NMe_4F [8] werden nach 3-stündiger Trocknung im Hochvakuum bei 175°C unter Lichtausschluss in 20 ml über Natrium getrocknetem Toluol suspendiert und mit 2.45 g TlMe_3 (1.5-facher Überschuss) versetzt. Beim Erwärmen auf 75°C tritt alsbald Auflösung ein; beim langsamen Abkühlen entstehen feine farblose Nadeln, die unter Stickstoff filtriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.3 g (85% der Theorie). Analysen: Gef. C, 19.6; H, 5.4; F, 2.9; N, 2.4. $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{FN}_2\text{Tl}_2$ ber. C, 20.27; H, 5.10; F, 3.21; N, 2.36%.

(3) Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden als Nujol- bzw. Hostaflonverreibungen zwischen CsJ-Platten mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes 225 registriert. Für die Raman-Spektren stand ein Coderg-Gerät, Typ PH 1, zur Verfügung; Laser-Anregung 6328 \AA und 5145 \AA , Spectra Physics.

Dank

Herrn Dr. Robert Schmitt sind wir für die Registrierung der Raman-Spektren dankbar. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Literatur

- 1 A.G. Lee, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 310.
- 2 R. Nast und K. Käß, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 456.

- 3 G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351; A.G. Lee und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 481.
- 4 G. Faraglia, L.R. Fiorani, B.L. Pepe und R. Barbieri, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 363.
- 5 C.A. Wilkie und J.P. Oliver, zitiert in G.E. Coates und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1967, S. 373.
- 6 G.B. Deacon, J.H.S. Green und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3411.
- 7 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 23.
- 8 K. Dehnicke und I.L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1428.
- 9 A. Klopsch und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C1.
- 10 G. Allegra und G. Perego, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 185.
- 11 I.L. Wilson und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 229.
- 12 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 237.
- 13 N. Atam, H. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 15.
- 14 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 517; 72 (1950) 1760.