

Preliminary communication

Dimethylthallium- π -cyclopentadienylmolybdäntricarboxyl,
 $\text{Me}_2\text{Tl}[\text{Mo}-\pi\text{-Cp}(\text{CO})_3]$

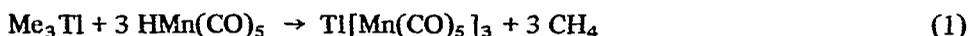
B. WALTHER und C. ROCKSTROH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle (Saale) (DDR)

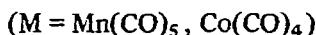
(Eingegangen den 7. September 1972)

Verbindungen mit direkter Thallium-Übergangsmetallbindung wurden in geringer Anzahl synthetisiert¹. Insbesondere ist bisher, mit Ausnahme einer ionogenen Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}(\text{Ph}_2\text{Tl})[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_3\text{NO}] \cdot \text{NH}_3$ ², die Synthese von Organothallium-Übergangsmetallverbindungen nicht beschrieben worden.

Frühere Arbeiten von Hein und Mitarbeitern^{3,4} zur Umsetzung von Me_2TlOH und $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ machten die Bildung von $(\text{CO})_4\text{FeHTlFe}(\text{CO})_4$ wahrscheinlich. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}$ reagiert im Gegensatz zu den sonst üblichen Reaktionen dieser Verbindung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ohne Abscheidung von TlBr . Es resultiert eine intensiv gefärbte Substanz, für die auf Grund der Folgereaktionen mit Br_2 und N_2H_4 , des Molekulargewichtes und der Leitfähigkeit eine Tl-Pt -Bindung postuliert wurde⁵. Die Umsetzung von Trimethylthallium mit Pentacarbonylmanganhydrid führt zum Thallium(III)-tris(pentacarbonylmangan), Gl. (1)¹.

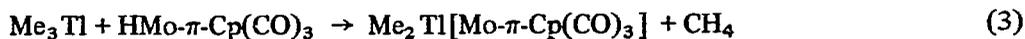


Dimethylthallium-pentacarbonylmangan, $\text{Me}_2\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, wird als instabiles Intermediäres dieser Reaktion angesehen. Es unterliegt, wie auch das analoge Dimethylthallium-tetracarbonylkobalt⁶, einer Redistributionsreaktion nach Gl. (2)¹.



In dieser Mitteilung möchten wir über vorläufige Ergebnisse unserer Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Organothallium-Übergangsmetallbindung berichten.

Trimethylthallium reagiert bereits bei -78° in CH_2Cl_2 mit π -Cyclopentadienylmolybdäntricarboxyl nach Gl. (3) unter Bildung von $\text{Me}_2\text{Tl}[\text{Mo}-\pi\text{-Cp}(\text{CO})_3]$, (I).



I lässt sich in guten Ausbeuten durch Fällen mit n-Hexan aus dem Reaktionsansatz isolieren. Die gleiche Verbindung bildet sich, wenn die Reaktionskomponenten bei -50° in Methylcyclohexan umgesetzt werden.

I ist eine kristalline, in Benzol, Tetrahydrofuran, Diäthyläther und Methylchlorid gut lösliche rotbraune Substanz, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Schwarzfärbung zersetzt. Die bei Raumtemperatur intensiv roten Lösungen werden beim Abkühlen deutlich heller und sind bei -196° hellbraun. Dieser Thermochromeffekt, der auch bei $\text{Tl[Co(CO)}_4]_3$, $\text{Tl[Mn(CO)}_5]_3$, $\text{Tl[SiMe}_3]_3$ und $\text{Tl[GeEt}_3]_3$ zu beobachten ist, wird charge-transfer-Übergängen zugeordnet^{1,7}.

$\text{Me}_2\text{Tl[Mo-}\pi\text{-Cp(CO)}_3]$ konnte durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass sich I in Benzol monomer löst.

Das Massenspektrum (Varian CH 8, 70 eV, 20°) ist infolge der natürlichen Isotopenzusammensetzung des Molybdäns und Thalliums kompliziert und weist keinen Molekülpeak auf. Jedoch lassen sich einige charakteristische Fragmentationen zuordnen [z.B. $^{98}\text{MoCp(CO)}_3^+$ (247 m/e, 1%)]. Die bei weitem intensivsten Peaks entsprechen dem Dimethylthalliumkation und seinen Fragmentierungsprodukten [$^{205}\text{TlMe}_2^+$ (235 m/e, 78%); $^{205}\text{TlMe}^+$ (220 m/e, 15%); $^{205}\text{Tl}^+$ (205 m/e, 100%)].

Die Lösung von I in CH_2Cl_2 weist im Carbonylbereich des IR-Spektrums (UR 20) Banden bei 2021, 1997, 1966 und 1901 cm^{-1} auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Varian HA 100, TMS als Standard) zeigt bei τ 4.72 das Singulet des Cyclopentadienylrestes (in CDCl_3), während das für die Protonen der Dimethylthalliumgruppe zu erwartende Dublett nur bei -70° mit scharfen Signalen beobachtet wird [in CH_2Cl_2 , τ 8.82, $J(\text{Tl-C-H})$ 273.0 Hz]. Mit steigender Temperatur werden die Signale breiter und flacher und sind letztlich bei Raumtemperatur nicht mehr erkennbar. Über die Interpretation dieser Temperaturabhängigkeit und weitere Reaktionen mit $\text{Me}_2\text{Tl[Mo-}\pi\text{-Cp(CO)}_3]$ berichten wir an anderer Stelle.

Versuche, I ebenfalls durch Amineliminierungsreaktion aus $\text{Me}_2\text{Tl-NMe}_2$ ⁸ und $\text{HMo-}\pi\text{-Cp(CO)}_3$ bzw. oxydative Addition aus $\text{Me}_2\text{Tl-Cp}$ ⁹ und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo(CO)}_3$ zu synthetisieren, waren wenig erfolgreich. Obwohl die Umsetzung der Reaktionskomponenten erkennbar war, blieben alle Bemühungen zur Isolierung von I bisher ergebnislos.

Dimethylthallium- π -cyclopentadienylwolframtricarbonyl, $\text{Me}_2\text{Tl[W-}\pi\text{-Cp(CO)}_3]$ (II) lässt sich ganz analog I aus Me_3Tl und $\text{HW-}\pi\text{-Cp(CO)}_3$ darstellen und weist vergleichbare Eigenschaften auf ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: τ 4.71 (Cp), τ 8.86 (CH_3), $J(\text{Tl-C-H}) = 265.0\text{ Hz}$).

EXPERIMENTELLES

Zu einer Lösung von 3.1 g Me_3Tl in 15 ml abs. CH_2Cl_2 gibt man unter Argon-atmosphäre bei -78° und gutem Rühren 3.0 g in 8 ml CH_2Cl_2 gelöstes $\text{HMo}-\pi\text{-Cp}(\text{CO})_3$. I wird sofort bei -78° mit 150 ml vorgekühltem abs. n-Hexan gefällt, die Mutterlauge abdekantiert und der Rückstand nochmals in der Kälte mit 20 ml n-Hexan aufgeschlämmt. I wird abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen. Ausb. 4.9 g (75%). (Gef.: C, 25.17; H, 2.3; Tl, 41.7; Mol.-Gew., 476. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{MoTl}$ ber.: C, 25.05; H, 2.31; Tl, 42.62%; Mol.-Gew., 479.54)

DANK

Herrn Doz. Dr. A. Zschunke bin ich für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 A.G. Lee, *The Chemistry of Thallium*, Elsevier, Amsterdam/London/New York, 1971; dort weitere Literaturangaben.
- 2 R. Nast, K.W. Krüger und G. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 350 (1967) 177.
- 3 F. Hein und H. Poblöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 248 (1941) 84.
- 4 F. Hein und E. Heuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 255 (1947) 125.
- 5 R.S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 1.
- 6 W. Hieber und R. Breu, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1270.
- 7 E.A.V. Ebsworth, A.G. Lee und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1052.
- 8 B. Walther und K. Thiede, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C7.
- 9 A.G. Lee, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2157.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)