

Preliminary communication

Synthese kovalenter Dialkylthallium–Stickstoff-Verbindungen

B. WALTHER und K. THIEDE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle (Saale), (D.D.R.)

(Eingegangen den 2. August 1971)

Coates und Whitcombe¹ beschrieben 1956 die Synthese von Dimethylthalliumdimethylamid aus Dimethylthalliumchlorid und Lithiumdimethylamid. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben eine dimere Struktur dieser Verbindung. Nast und Käb² stellten später Dimethylthalliumamid aus Dimethylthalliumjodid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak als Ausgangsverbindung für die Synthese der Diorganothalliumacetylide dar.

In Analogie zu anderen kovalenten Organometall–Stickstoff-Verbindungen ist zu erwarten, dass die Diorganothalliumamide des Typs $R_2Tl-NR'_2$ energiereiche Ausgangsverbindungen für die Synthese neuartiger Diorganothalliumderivate darstellen.

Dialkylthalliumamide sind generell in guten Ausbeuten nach Gl. (1) durch Umsetzung der Diorganothalliumbromide mit den entsprechenden Lithiumamiden in siedendem Diäthyläther zugänglich (Tab. 1).



Werden die Reaktionen in einem Diäthyläther/Tetrahydrofuran-Gemisch ausgeführt, so lässt sich zwar die Reaktionszeit vermindern, jedoch sind die Ausbeuten erheblich geringer.

Die Isolierung der Dialkylthalliumamide aus den Reaktionsansätzen erfolgt durch Sublimation bzw. Molekulardestillation bei ca. 10^{-4} mm. Infolge der Lichtempfindlichkeit von II–VII muss sowohl ihre Darstellung als auch ihre Isolierung unter Lichtausschluss erfolgen.

I–VII sind farblose, äusserst hydrolyse- und mit Ausnahme von I auch lichtempfindliche, bei Raumtemperatur kristalline oder flüssige Substanzen, die in Benzol und Äther löslich sind. Generell nimmt die Stabilität der Dialkylthalliumamide mit zunehmender Grösse der organischen Reste am Tl und N Atom ab, so dass dem relativ stabilen Dimethylthalliumdimethylamid das äusserst empfindliche, nur schwierig rein zu isolierende Di-n-propylthalliumdiäthylamid gegenübersteht.

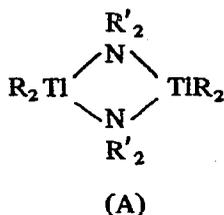
Die analytische Bestimmung erfolgt durch acidimetrische Titration mit Standard-HCl nach der Hydrolyse, wobei sich je Tl–N-Bindung ein Verbrauch von zwei Äquivalenten Salzsäure ergibt (Tab. 1).

TABELLE 1
DIALKYLTHALLIUMAMIDE DES TYPES R₂Tl-NR'₂

| Nr. | Verbindung | Heiztemperatur (°C/10 ⁻⁴ mm) | Ausb. (%) | Fp. (°C) | Molekulargewicht | | acidimetr. Titration (%) |
|-----|--|--|--------------|----------------------|-------------------|--------|-----------------------------|
| | | | | | gef. ^c | ber. | |
| I | Me ₂ Tl-NMe ₂ (Ref. 1) | 110 ^a | 76.3 | 120-130 (Zers.) | 279/525, 518 | 278.52 | 99.7 |
| II | Me ₂ Tl-NEt ₂ | 115 ^a | 80.2 | 75-78 (Zers. 125°) | 307/614, 642 | 306.57 | 99.0 |
| III | Me ₂ Tl-NC ₅ H ₁₀ | 130 ^a | 54.0 | 136-137 (Zers. 150°) | 319/618, 629 | 318.58 | 99.4 |
| IV | Et ₂ Tl-NMe ₂ | 80 ^b | 75.0 | 18-20 | 307/595, 606 | 306.57 | 102.7 |
| V | Et ₂ Tl-NEt ₂ | 80 ^b | 42.1 | viskoses Öl | 335/730, 755 | 334.63 | 100.8 |
| VI | n-Pr ₂ Tl-NMe ₂ | 65 ^b | 57.3 | viskoses Öl | -/666, 663 | 334.63 | 100.1 |
| VII | n-Pr ₂ Tl-NEt ₂ | 85 ^b | 56.8 | viskoses Öl | -/674, 688 | 348.65 | 100.2 |

^a Sublimation. ^b Molekulardestillation. ^c Massenspektrometrisch (²⁰⁵Tl)/kryoskopisch in Benzol.

Spektroskopische Untersuchungen beweisen ebenso wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol (Tab. 1) die dimere Struktur dieser Verbindungen gemäss A.



In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Varian HA 100, Tetramethylsilan als interner Standard) der benzolischen Lösungen der Diorganothalliumdimethylamide wird das Signal der Protonen der Dimethylaminogruppe infolge Spin-Spin-Kopplung mit beiden Tl-Atomen^{*} des Ringsystems zu einem Triplet aufgespalten (z.B. (I), τ 7.28, $J(\text{Tl-N-CH}_3)$ 94.0 Hz; (IV), τ 7.16, $J(\text{Tl-N-CH}_3)$ 81.1 Hz). Im Gegensatz dazu wäre für die Dimethylaminogruppe des Monomeren ein Dublett zu erwarten.

Daneben erscheinen im Spektrum die Signale der Protonen der Dialkylthalliumgruppe [(I) Dublett bei τ 9.41, $J(\text{Tl-CH}_3)$ 342.4 Hz^{*}; (IV), Zwei Quartetts mit dem Zentrum bei τ 8.47, $J(\text{Tl-CH}_2)$ 381.8 Hz^{*}, zwei Triplets bei τ 8.54, $J(^{205}\text{Tl-CH}_3)$ 612.4 Hz^{**}].

In Übereinstimmung mit dem gewinkelten Bau der Diorganothalliumgruppe beobachtet man im Infrarotspektrum (UR 20, Nujol) von I–III ausser der antisymmetrischen auch die symmetrische CTIC-Valenzschwingung (Tab. 2).

TABELLE 2

VALENZSCHWINGUNGEN DER
Me₂Tl-GRUPPE IM IR-SPEKTRUM
(cm⁻¹)^a

| | $\nu_{\text{asym}}(\text{CTIC})$ | $\nu_{\text{sym}}(\text{CTIC})$ |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|
| I | 495 sst | 461 st |
| II | 546 sst | 495 st |
| III | 548 sch | 485 st, br |

^a sst, sehr stark, st, stark; sch, schwach; br, breit.

Im Spektrum von I erscheint zwischen 500 und 550 cm⁻¹ keine Bande, so dass $\nu_{\text{asym}}(\text{CTIC})$ jener bei 495 cm⁻¹ zugeordnet werden muss. Diese ungewöhnlich niedrige Wellenzahl für ν_{asym} korreliert jedoch mit der geringen Kopplungskonstante $J(\text{Tl-CH}_3)$ und der ebenfalls niedrigen Lage der $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung bei 750 cm⁻¹ (sst, br). Eine lineare Beziehung zwischen ν_{asym} bzw. $\nu_{\text{sym}}(\text{CTIC})$ und $\rho(\text{CH}_3)$ ist von Okawara und Mitarbeitern³ auf der Basis zahlreicher Diorganothallium-Verbindungen nachgewiesen worden.

^{*}Die Kopplung mit den beiden Isotopen ^{203}Tl und ^{205}Tl , die beide einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ haben, ist nicht aufgelöst.

^{**} $J(^{203}\text{Tl-CH}_3)$ 606.0 Hz, $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 8 Hz.

Eine eindeutige Zuordnung der Tl–N-Schwingungen ist z.Z. noch nicht möglich; Die Massenspektren (Varian CH 8.70 eV, Ionenquelle 20°) beweisen, dass auch in der Gasphase dimere Spezies vorliegen. Die Spektren zeigen stets den Molekülpeak des Monomeren (Tab. 1) sowie dessen charakteristische Bruchstücke (Dublett mit den relativen Massen m und $m+2$, Intensitätsverhältnis⁴ 3/7) und des Dimeren (Triplett mit m , $m+2$, $m+4$, Intensitätsverhältnis⁴ 9/42/49). Im Spektrum von I erscheint darüber hinaus auch das Triplett des Dimeren bei $m/e = 554, 556$ und 558 .

Die bisherigen Untersuchungen der Reaktivität der Organothallium–Stickstoff-Bindung bestätigen die Erwartungen. Während die Dialkylthalliumamide mit aciden Reaktionspartnern unter Spaltung der Tl–N-Bindung reagieren, erfolgen mit ungesättigten Verbindungen Einschlebungreaktionen in diese Bindung, worüber wir an anderer Stelle berichten werden.

EXPERIMENTELLES

Zu einer Suspension von 25 mmol Dialkylthalliumbromid in 150 ml abs. Diäthyläther werden 22 mmol des entsprechenden Lithiumamides hinzugefügt, die Reaktionsansätze werden unter Lichtausschluss 8 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand, wiederum unter Lichtausschluss, bei 10^{-4} mm sublimiert bzw. in einer Molekulardestillationsapparatur destilliert (Heiztemp. und Ausb. Tab. 1).

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Tzschach, Halle, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Doz. Dr. A. Zschunke, Halle, für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

LITERATUR

- 1 G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 2 R. Nast und K. Käß, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 456.
- 3 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 4 A.G. Lee, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 3 (1969) 239.

J. Organometal. Chem., 32 (1971) C7–C10