

ALKINYLVERBINDUNGEN DES THALLIUMS

REINHARD NAST UND KLAUS KÄB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg (Deutschland)

(Eingegangen den 14. März 1966)

Alkyl- und Arylverbindungen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems sind seit langem in grosser Zahl bekannt, während Alkynylverbindungen der Elemente Bor, Aluminium und Gallium erst in den letzten 15 Jahren dargestellt wurden und entsprechende Verbindungen von Indium und Thallium noch unbekannt sind.

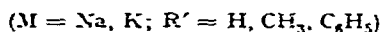
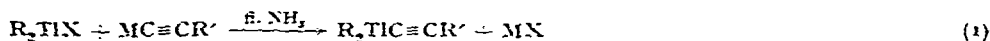
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Fällbarkeit komplexer Acetylide von Übergangsmetallen des Typs $[M(C\equiv CR)_z]^{n-z}$ (M = Übergangsmetall der Oxydationsstufe n und der Koordinationszahl z) mit grossräumigen Kationen interessierte das Verhalten der Dialkylthalliumkationen R_2Tl^+ gegenüber Acetylidionen $RC\equiv C^-$ in flüssigem Ammoniak und damit die Frage nach der Existenz von Alkynylthalliumverbindungen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIMETHYLTHALLIUMACETYLIDEN



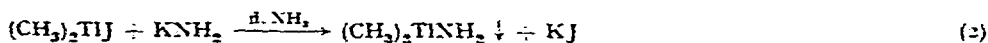
Auf Grund der schon lange bekannten ungewöhnlichen Beständigkeit von Dialkylthalliumkationen R_2Tl^+ war eine leichte Bildung von Dialkylthalliumacetylidien $R_2TlC\equiv CR'$ zu erwarten.

Wie sich zeigte, sind die Dialkylthalliumhalogenide und -pseudohalogenide R_2TlX ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = Cl, Br, I, CN, SCN$) in flüssigem Ammoniak leichtlöslich. Bei der Umsetzung von Lösungen der genannten Verbindungen mit Alkalisalzen von Acetylen, Propin und Phenylacetylen nach Gl. (1) wurden jedoch selbst bei tiefen Temperaturen keine Fällungen erhalten.



Die Darstellung von Dimethylthalliumacetylidien gelang erst bei Verwendung des bisher unbekanntenen Dimethylthalliumamids als Ausgangsmaterial.

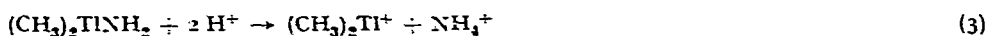
Dimethylthalliumamid lässt sich, ähnlich dem schon bekannten dimeren $(CH_3)_2TlN(CH_3)_2^1$, leicht und in praktisch quantitativer Ausbeute durch eine doppelte



Umsetzung gemäss Gl. (2) als farblose, in flüssigem Ammoniak praktisch unlösliche Fällung erhalten. In einem Überschuss von KNH_2 -Lösung ist die Verbindung leicht-

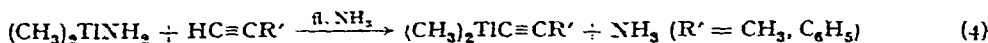
löslich, vermutlich unter Bildung von Amidokomplexen $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}(\text{NH}_2)_{x+1}]^{x-}$. Das wahrscheinlich mehrkernige Dimethylthalliumamid ist nur in Donor-Solventien (Äther, Tetrahydrofuran und vor allem Pyridin) als Nichtelektrolyt löslich, wie Leitfähigkeitsmessungen in Pyridin zeigten.

Dimethylthalliumamid wird von feuchter Luft, Wasser und Alkohol unter NH_3 -Entbindung rasch protolysiert und verhält sich bei der acidimetrischen Titration



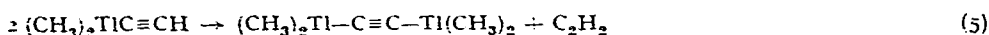
gemäss Gl. (3) als zweisäurige Base.

Eine Suspension des Dimethylthalliumamids in flüssigem Ammoniak lässt sich quantitativ durch die Neutralisationsreaktion (4) in die ammoniaklöslichen Dimethyl-



thalliumacetylide überführen, die nach Verdampfen des Ammoniaks als weisse Pulver hinterbleiben.

Bei einer analog (4) durchgeführten Umsetzung mit Acetylen erfolgt gleichfalls eine Auflösung des Dimethylthalliumamids, jedoch hinterbleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels farbloses Bis(dimethylthallium)acetylid $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$. Der gasanalytisch ermittelte Acetylengehalt dieser Verbindung weist jedoch auf geringe Beimengungen von $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CH}$ hin, so dass bei dieser Umsetzung wahrscheinlich zunächst Dimethylthalliumhydrogenacetylid entsteht, das dann beim Eindampfen

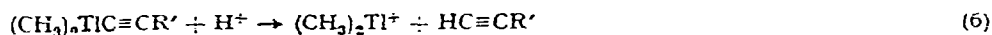


gemäss (Gl. 5) zur zweikernigen Verbindung abgebaut wird. Ein analoges Verhalten zeigt auch das nicht fassbare $\text{R}_2\text{AlC}\equiv\text{CH}^2$.

Die Dimethylthalliumacetylide verpuffen beim Erhitzen, das $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CTl}(\text{CH}_3)_2$ ist ausserdem berührungs- und schlagempfindlich und explodiert unter Bildung von Russ und rotem Tl_2O_3 . Unter trockenem Stickstoff aufbewahrt und vor direkter Lichteinwirkung geschützt sind die Verbindungen praktisch unbegrenzt haltbar.

Sie sind nur in N-haltigen Lösungsmitteln – vor allem flüssigem Ammoniak, Pyridin und Anilin – gut und unzersetzt löslich, während die Löslichkeit in Benzol und Äthern sehr gering ist. Von allen protonenaktiven Lösungsmitteln (Wasser, Alkoholen) werden sie augenblicklich unter Freisetzung des Alkins protolysiert.

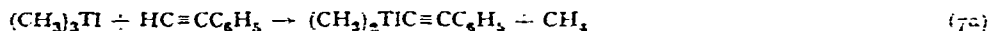
Die quantitativ nach Gl. (6) verlaufende Zersetzung mit verdünnter H_2SO_4 kann



zur acidimetrischen Bestimmung des $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ -Kations einerseits und zur gasanalytischen Bestimmung des Propins bzw. Acetylens andererseits benutzt werden.

In absolutem Pyridin verhalten sich das Dimethylthallium-phenylacetylid und das -propynylid als Nichtelektrolyte. Selbst in flüssigem Ammoniak sind die molaren Leitfähigkeiten des $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ um 2 Zehnerpotenzen kleiner als die des $\text{KC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. In absolutem Anilin ist nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen das $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ monomer gelöst.

Trimethylthallium, das bei Berührung mit gasförmigem Ammoniak zu einer farblosen öligen Flüssigkeit schmilzt, erwies sich in flüssigem Ammoniak als leichtlöslich. Nach Verdampfen des NH_3 hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit, die im Hochvakuum bei Zimmertemperatur destillierbar ist und dann annähernd die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{Tl} \cdot 0.4\text{NH}_3$ besitzt. Dieses flüssige Addukt reagiert bei 50–70° im Verlauf einiger Tage sowohl mit Phenylacetylen als auch mit Acetylen unter Entwicklung von Methan entsprechend Gl. (7a) und (7b). Nach Aufnehmen der Reaktionsprodukte mit flüssigem Ammoniak und anschließender Fällung mit abs. Äther erhält

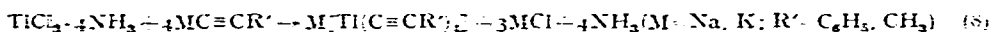


man hieraus $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$. Im Gegensatz jedoch zu dem nach (4) dargestellten Dimethylthallium-phenylacetylid zeigt das so erhaltene Produkt im IR-Spektrum keine $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz.

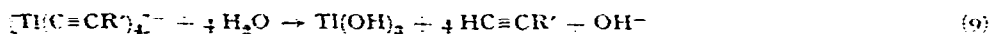
Eine analog (7a) durchgeführte Umsetzung in siedendem Äther oder THF führt zur raschen Abscheidung von schwarzem, feinverteiltem Thallium und Bildung von Diphenylbutadiin.

DARSTELLUNG KOMPLEXER THALLIUM(III)-ACETYLIDE $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_4]^-$

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Tetraalkinylthallate(III) diente das noch unbekanntes $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Dieses lässt sich leicht durch Eintropfen einer abs. ätherischen Lösung von TlCl_3 in flüssiges Ammoniak als farblose, kristalline Verbindung fällen. Durch Umsetzung einer Suspension von $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak mit Lösungen der Alkalisalze von Phenylacetylen bzw. Propin im gleichen Solvens werden nach Gl. (8) die ammoniaklöslichen Komplexe gebildet. Nach Ver-

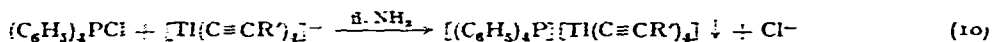


dampfen des NH_3 und Extraktion des Rückstandes mit abs. Benzol bzw. wasserfreiem Pyridin konnten hieraus die farblosen, kristallinen Verbindungen $\text{Na}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]^-$ und $\text{K}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]^-$ gewonnen werden. Sie sind weder berührungsempfindlich noch pyrophor und zersetzen sich an feuchter Luft bzw. mit Wasser gemäss Gl. (9) unter Abscheidung von braunem $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot aq$ und Entbindung des Alkins.



Auch die Zersetzung mit verdünnten Säuren erfolgt analog unter Bildung von Ti(III)-salz lösungen. Die Komplexe sind in einigen polaren organischen Solventien, der Phenyläthynylkomplex auch in Benzol löslich. Für das $\text{Na}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]^-$ wurde in 1,2-Dibromäthan kryoskopisch das einfache Formelgewicht gefunden.

Besonders rein lassen sich die Tetraphenylphosphoniumverbindungen der Tetraalkinylthallate(III) darstellen. Diese werden aus flüssigem Ammoniak mit Tetra-

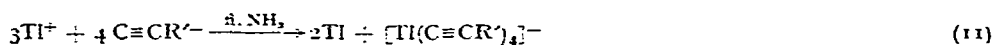


phenylphosphoniumchlorid nach Gl. (10) als farblose Fällungen in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Die hydrophoben Verbindungen werden von Wasser nur langsam und oberflächlich unter Braunfärbung zersetzt und sind in 1,2-Dibromäthan sowie in Pyridin löslich. Kryoskopische Bestimmungen in 1,2-Dibromäthan, in dem das $[(C_6H_5)_4P][Ti(C\equiv CC_6H_5)_4]$ nach Leitfähigkeitsmessungen undissoziiert vorliegt, ergaben für diese Verbindung das einfache Formelgewicht.

In abs. Pyridin erweist sich das $[(C_6H_5)_4P][Ti(C\equiv CC_6H_5)_4]$ auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen als schwacher Elektrolyt, das $[(C_6H_5)_4P][Ti(C\equiv CCH_3)_4]$ als Nichtelektrolyt.

Für die Tetraalkynylthallat(III)-Anionen ist eine tetraedische Struktur anzunehmen, analog dem tetraedischen Bau des $[TiCl_4]^-$ im $[(C_6H_5)_4As][TiCl_4]^{3-}$.

Versuche zur Isolierung von Thallium(I)-acetylenen waren erfolglos. Beim Versetzen einer Lösung von Thallium(I)-jodid in flüssigem Ammoniak mit Natriumphenylacetylid entsteht je nach den Konzentrationsverhältnissen zunächst eine farb-



lose, kristalline Fällung, die sich innerhalb weniger Sekunden schwarz färbt. Die genauere Untersuchung zeigte, dass eine Disproportionierung gemäss Gl. (11) zu schwarzem, feinverteiltem Thallium und dem Alkynylthallat(III)-Anion erfolgt. Nach Filtration der Thalliumfällung lässt sich das komplexe Anion als $[(C_6H_5)_4P][Ti(C\equiv CC_6H_5)_4]$ fällen. Dieser Befund bestätigt erneut die geringe Bildungstendenz von Ti(I)-organyle, von denen bisher nur das Cyclopentadienylthallium $C_5H_5Ti^+$ und sein Methylderivat⁵ erhalten werden konnten.

IR-SPEKTROSKOPISCHE BEFUNDE

Von den IR-Banden der Thalliumacetylide sollen im folgenden nur die scharf ausgebildeten, meist mittelstarken $\nu(C\equiv C)$ -Frequenzen diskutiert werden. Sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt und mit denen der entsprechenden Alkine und ihrer Lithiumsalze verglichen.

Eine frühere IR-spektroskopische Untersuchung der Alkalisalze von Alkinen⁶ hatte ergeben, dass die $\nu(C\equiv C)$ -Frequenzen um so niedriger liegen, je stärker der Ionencharakter der Verbindungen ausgeprägt ist. Wie Tabelle 1 erkennen lässt, liegen

TABELLE 1

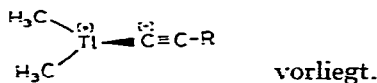
$\nu(C\equiv C)$ -FREQUENZEN (cm^{-1}) DER TI(III)-ACETYLIDE

Aufgenommen als KBr-Presslinge mit Perkin-Elmer Doppelstrahl-Ultrarotspektrograph Modell 221.

$(CH_3)_2Ti-C\equiv CC_6H_5$	2068	$LiC\equiv CC_6H_5$	2036
$(CH_3)_2Ti-C\equiv CCH_3$	2095	$LiC\equiv CCH_3$	2053
$Na[Ti(C\equiv CC_6H_5)_4]$	2115		
$(C_6H_5)_4P[Ti(C\equiv CC_6H_5)_4]$	2118	$HC\equiv CC_6H_5$	2111
$K[Ti(C\equiv CCH_3)_4]$	2138		
$(C_6H_5)_4P[Ti(C\equiv CCH_3)_4]$	2138	$HC\equiv CCH_3$	2124

die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen der Dimethylthalliumacetylide zwischen denen der entsprechenden Alkine und denen ihrer Li-Salze. Dies würde für einen nur relativ schwachen Ionencharakter der Dimethylthalliumacetylide sprechen, in Übereinstimmung mit der nur schwachen Elektrolytnatur des $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ in flüssigem Ammoniak.

Bis zur Durchführung einer geplanten Röntgenstrukturanalyse muss die Frage offen bleiben, ob das Gitter dieser Verbindungen – analog dem Dimethylthalliumjodid⁷ – lineare $[\text{CH}_3\text{-Tl-CH}_3]^{\pm}$ -Ionen enthält oder eine planare Anordnung



Bei Einwirkung von diffusem Tageslicht erleidet das unter trockener Schutzgasatmosphäre aufbewahrte $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ innerhalb einiger Tage eine strukturelle Umwandlung. Im IR-Spektrum des nunmehr schwach gelblichen, analytisch aber unveränderten Präparates ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz verschwunden und die Verbindung IR-spektroskopisch nunmehr identisch mit dem aus $(\text{CH}_3)_3\text{Tl}$ dargestellten Produkt.

Die in den Tetraalkynylthallaten(III) beobachteten $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen liegen wesentlich höher als die der Dimethylthalliumacetylide und übersteigen sogar die der entsprechenden Alkine. Dieser Befund würde für einen weitgehend unpolaren Charakter der Thallium-Alkynyl-Bindung in diesen Komplexen sprechen. Aus den IR-Spektren der festen Verbindungen können jedoch Rückschlüsse auf eine Polarität der $\text{Tl-C}_2\text{R}$ -Bindung nur mit Vorbehalt gezogen werden, da eine Depression der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz auch durch eine koordinative Beanspruchung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung über leere *d*-Orbitale benachbarter Tl-Atome im Gitter verursacht sein kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln und unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt.

Darstellung von Dimethylthalliumamid

Ein filtrierte Lösung von 0.188 g KNH_2 (3.4 mMol) in 40 ml fl. NH_3 wurde mit einer filtrierte Lösung von 1.225 g (3.4 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{TlI}$ im gleichen Solvens bei ca. -40° versetzt. Das nach Durchmischen sofort ausfallende weiße Pulver von $(\text{CH}_3)_2\text{TlNH}_2$ wurde nach Filtration 3–4mal mit je 30 ml fl. NH_3 gewaschen und 3 Stdn. im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (Ausbeute praktisch quantitativ). (Gef.: C, 9.52; H, 2.94; N, 5.6; Tl, Sr.S. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NTl}$ ber.: C, 9.59; H, 3.22; N, 5.59; Tl, Sr.59%.)

Darstellung von $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$

Eine nach Literaturangaben⁸ hergestellte ca. 0.1 M abs. ätherische Lösung von TlCl_3 (100 ml) wurden in ca. 100 ml fl. NH_3 unter Rühren eingetropf. Der sofort ausfallende kristalline Niederschlag wurde nach Filtration 3mal mit je 50 ml fl. NH_3 gewaschen und 6 Stdn. bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute

an $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ praktisch quantitativ. (Gef.: Cl, 28.4; Tl, 53.5; NH_3 , 18.0. $\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Tl}$ ber.: Cl, 28.06; Tl, 53.93; NH_3 , 17.98%.)

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$

Eine Suspension von 0.815 g (3.2 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{TlNH}_2$ in 50 ml fl. NH_3 wurde tropfenweise unter Aufsieden des NH_3 mit 0.41 g (4 mMol) Phenylacetylen versetzt. Die augenblicklich gebildete farblose Lösung wird nach Filtration zur Trockne eingedampft und nach 1 stdg. Abpumpen im Hochvakuum das weiße $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ in quantitativer Ausbeute erhalten. (Gef.: C, 34.80; H, 3.60; Tl, 61.1; Mol.-Gew. kryoskopisch in Anilin, 327. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Tl}$ ber.: C, 35.79; H, 3.30; Tl, 60.90%; Mol.-Gew., 335.57.) Molare Leitfähigkeiten ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^2$) in fl. NH_3 (-34°): $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$: λ_{210} 4.73; λ_{1717} 4.99, λ_{2442} 5.23, $\text{KC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$: λ_{267} 104, λ_{888} 146.7, λ_{3057} 211.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CCH}_3$

Durch eine Suspension von 0.79 g $(\text{CH}_3)_2\text{TlNH}_2$ in 50 ml fl. NH_3 wurde gasförmiges Propin geleitet, wobei sich innerhalb einer Minute das Amid klar auflöste. Die Lösung wurde wie oben beschrieben weiter behandelt und in quantitativem Umsatz das weiße $(\text{CH}_3)_2\text{TlC}\equiv\text{CCH}_3$ erhalten. Die Verbindung ist deutlich instabiler als das entsprechende Phenylacetylid und färbt sich auch in trockener Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss aufbewahrt innerhalb von 2 Tagen gelb. Da die Verbindung im Verbrennungsrohr verpufft, war eine C,H-Analyse nicht möglich und es wurde daher nach Gleichung (6) Propin gasanalytisch bestimmt. (Gef.: Tl, 74.8; C_2CH_3 , 14.0. $\text{C}_3\text{H}_9\text{Tl}$ ber.: Tl, 74.78; C_2CH_3 , 14.28%.)

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$

Analog der Darstellung der Propinylverbindung wurde durch Behandeln von $(\text{CH}_3)_2\text{TlNH}_2$ mit Acetylen in fl. NH_3 das weiße $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$ in quantitativer Ausbeute erhalten. Wegen der Explosivität der Verbindung ist bei der Durchführung der Einwaagen die Berührung mit scharfkantigen Spateln zu vermeiden. Eine Verbrennungsanalyse war aus dem gleichen Grund nicht durchführbar, der Acetylengehalt der Verbindung wurde daher gasanalytisch ermittelt. (Gef.: Tl, 82.9; C_2 , 5.2. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Tl}_2$ ber.: Tl, 82.92; C_2 , 4.87%.)

Darstellung von $\text{Na}[\text{Tl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Tl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$

Eine Suspension von 0.73 g (1.9 mMol) $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ in 100 ml fl. NH_3 wurde portionsweise mit einer Lösung von 1.09 g (8.8 mMol) $\text{NaC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ in 80 ml fl. NH_3 versetzt. Hierbei wurde zunächst eine braune ammoniakunlösliche viskose Masse gebildet, die sich jedoch bei Erreichen des Molverhältnisses 1:4 schwach gelblich löste. Nach Filtration von geringen Mengen an ausgefallenem NaCl wurde die Lösung zur Trockne verdampft und aus dem gelblichen Rückstand der Komplex durch 3malige Extraktion mit je 30 ml abs. Benzol (20°) gelöst. Nach Einengen der benzolischen Lösung auf ca. 20 ml kristallisierte das $\text{Na}[\text{Tl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$ farblos aus (Ausbeute ca. 20% d. Th.). (Gef.: C, 60.42; H, 3.26; Na, 3.9; Tl, 32.0; Mol.-Gew. kryoskopisch in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 665. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{NaTl}$ ber.: C, 60.81; H, 3.19; Na, 3.64; Tl, 32.34%; Mol.-Gew., 631.8.)

Eine Suspension von 0.695 g (1.8 mMol) $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ in 100 ml fl. NH_3 wurde mit der stöchiometrischen Menge, nämlich 0.890 g (7.2 mMol), $\text{NaC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 80 ml

fl. NH_3 versetzt. Zu dieser abfiltrierten Lösung, die keinen Überschuss an $\text{NaC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ enthalten darf, wird eine Lösung von 0.680 g (1.8 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ in 70 ml fl. NH_3 gegeben. Hierbei fiel augenblicklich ein weisser voluminöser Niederschlag von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$, der nach Filtration, 6maligem Waschen mit 50 ml fl. NH_3 und 4stdg. Trocknen im Vakuum in praktisch quantitativer Ausbeute gewonnen wurde. (Gef.: C, 70.63; H, 4.31; P, 3.3; Ti, 21.8; Mol.-Gew. kryoskopisch in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 1018. $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{PTi}$ ber.: C, 70.93; H, 4.25; P, 3.27; Ti, 21.55%; Mol.-Gew., 948.3.)

Darstellung von $\text{K}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]$

Eine Suspension von 0.452 g (1.2 mMol) $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ in 100 ml fl. NH_3 wurde mit einer Lösung von 0.375 g (4.8 mMol) KC_2CH_3 in 50 ml fl. NH_3 versetzt. Die auch hier zunächst beobachteten braunen Produkte lösten sich nach Erreichen des stöchiometrischen Verhältnisses farblos auf. Nach Filtration geringer Mengen von KCl wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der gebildete Komplex aus dem Rückstand mit 30 ml abs. Pyridin extrahiert. Nach Einengen der Pyridinlösung im Vakuum auf ca. 5 ml wurde das $\text{K}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]$ durch Zugabe von 100 ml Petroläther gefällt, filtriert und im Vakuum 2 Stdn. getrocknet. Ausbeute des stets mit KCl verunreinigten Produktes 30–40%. (Gef.: C, 32.97; H, 3.10; Cl, 3.0; K, 11.6; Ti, 48.8. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{KTi}$ ber.: C, 36.06; H, 3.03; K, 9.78; Ti, 51.13%.)

Das in wesentlich reinerem Zustand anfallende $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]$ wurde durch Versetzen einer nach obigem Verfahren erhaltenen Lösung von 1.2 mMol $\text{K}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4]$ in 100 ml fl. NH_3 mit 1.2 mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ in 50 ml fl. NH_3 gefällt. Nach Filtration, 6maligem Waschen mit je 50 ml fl. NH_3 und 4std. Trocknen im Vakuum wurde die weisse Verbindung in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. (Gef.: C, 61.02; H, 4.56; P, 4.3; Ti, 29.7. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{PTi}$ ber.: C, 61.77; H, 4.61; P, 4.42; Ti, 29.19%.)

DANK

Für die Förderung dieser Arbeit haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen, zu danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{TiNH}_2$ mit Alkinen in fl. NH_3 konnten die Dimethylthalliumacetylide $(\text{CH}_3)_2\text{TiC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) sowie das $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt werden. Ausgehend von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ wurden ferner durch Umsetzung mit $\text{MC}\equiv\text{CR}$ komplexe Acetylide des Typs $\text{M}[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$] erhalten. Auf Grund kryoskopischer Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen erweisen sich die Verbindungen als einkernige schwache Elektrolyte. Ihre IR-Spektren werden diskutiert.

SUMMARY

Dimethylthallium acetylides $(\text{CH}_3)_2\text{TiC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) and the compound $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ have been prepared by the reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{TiNH}_2$

with the corresponding alkynes in liquid ammonia. Complex acetylides of the type $M[Tl(C\equiv CR)_4]$ [$R = C_6H_5, CH_3$; $M = Na, K, (C_2H_5)_4P$] could be isolated by the metathetical reaction of $TlCl_3 \cdot 4NH_3$ and alkali acetylides. According to cryoscopic and conductivity measurements all these compounds are monomeric, weak electrolytes. Their IR spectra are discussed.

LITERATUR

- 1 G. E. COATES UND R. A. WHITCOMB, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 2 P. BINGER, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 918.
- 3 F. A. COTTON, B. F. JOHNSON UND R. M. WING, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 502.
- 4 E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 207.
- 5 L. T. REYNOLDS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.
- 6 R. NAST UND J. GREMM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 325 (1963) 62.
- 7 H. M. POWELL UND D. M. CROWFOOT, *Z. Krist.*, 87 (1934) 370.
- 8 R. J. MEYER UND A. BERTHEIM, *Ber.*, 37 (1904) 3051.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 456-463