

ZUR UMSETZUNG VON TRIORGANOThALLIUMVERBINDUNGEN MIT *N*-BROM- UND *N*-*H*-DICARBONSÄUREIMIDEN

B. WALTHER und C. ROCKSTROH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle (S.) (DDR)

(Eingegangen den 28. Februar 1972)

SUMMARY

Triorganothallium compounds react in benzene with *N*-bromodicarbonylimides and the dicarbonylimides with cleavage of one Tl–C-bond forming diorganothalliumdicarbonylimides. The physical and chemical properties of the diorganothalliumdicarbonylimides are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Triorganothalliumverbindungen reagieren in Benzol mit *N*-Brom-dicarbonsäureimiden sowie Dicarbonsäureimiden unter Spaltung einer Tl–C-Bindung zu Diorganothallium-dicarbonsäureimiden. Physikalische und chemische Eigenschaften der Diorganothallium-dicarbonsäureimide werden diskutiert.

EINLEITUNG

Die Reaktivität der Triorganothalliumverbindungen wird im wesentlichen durch die geringe Dissoziationsenergie der ersten Thallium–Kohlenstoffbindung von 27.4 kcal/Mol¹ bestimmt. Die leichte selektive Spaltung dieser Tl–C-Bindung unter Bildung der entsprechenden Diorganothalliumderivate ist daher für diese Substanzklasse charakteristisch.

Durch Umsetzung von Triorganothalliumverbindungen mit H-aciden Reaktionspartnern wurden zahlreiche neue Diorganothalliumderivate synthetisiert^{2,3}.

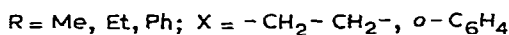
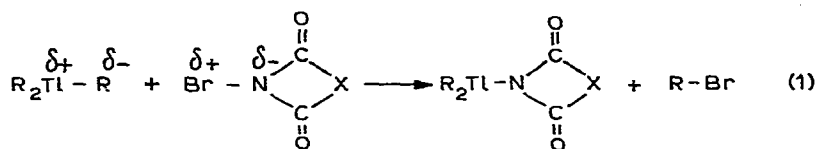
Das Beispiel der Darstellung der Dialkylthalliumazide aus Trialkylthalliumverbindungen und Chlorazid^{4,5} lehrt, dass in analoger Weise Reaktionspartner mit positivierten Halogenatomen unter Abspaltung von Alkyl- oder Aryl-halogeniden eine gezielte Synthese neuartiger Diorganothalliumderivate ermöglichen.

Um die Reichweite solcher Reaktionen näher zu studieren, untersuchten wir zunächst die Umsetzung von Triorganothalliumverbindungen mit *N*-Brom-dicarbonsäureimiden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Triorganothalliumverbindungen reagieren in Benzol oder Toluol bereits bei

Raumtemperatur mit *N*-Brom-dicarbonssäureimiden gemäss Gl. (1) unter Bildung von Diorganothallium-dicarbonssäureimiden (siehe Tabelle 1) (Methode A). Das entstehende Alkyl- oder Aryl-bromid lässt sich gaschromatographisch nachweisen.



Eine weitere Substitution organischer Reste am Thallium ist auch mit einem Überschuss an *N*-Brom-dicarbonssäureimid nicht möglich. Für die Bildung der Diorganthallium-dicarbonssäureimide nach Gl. (1) ist eine elektrophile Substitution des Organorestes am Thalliumatom zu diskutieren. Diese Annahme wird dadurch

TABELLE 1

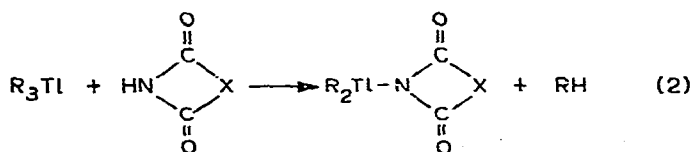
DIORGANTHALLIUM-DICARBONSSÄUREIMIDE

Nr.	Verbindung	Fp. (Zers.) (°C)	Methode	Ausb. (g) (% d. Th.)
(I)	Me ₂ Tl-succinimid	265–270 ^a	A	5.3 (90.4)
(II)	Me ₂ Tl-maleinimid	247–252 ^b	B	8.1 (76.4)
(III)	Me ₂ Tl-phthalimid	287–289 ^c	A	7.2 (94.4)
(IV)	Me ₂ Tl- <i>o</i> -sulfobenzimid	249–253 ^{c,d}	B	7.2 (84.5)
(V)	Et ₂ Tl-succinimid	244–246 ^a	A	5.0 (77.8)
(VI)	Et ₂ Tl-phthalimid	232–234 ^c	A	5.0 (72.8)
			B	5.2 (74.2)
(VII)	Et ₂ Tl- <i>o</i> -sulfobenzimid	200–201 ^{c,d}	B	6.4 (65.6)
(VIII)	Ph ₂ Tl-succinimid	262–264 ^c	A	1.6 (76.3)
			B	2.2 (68.4)
(IX)	Ph ₂ Tl-maleinimid	260–264 ^c	B	2.5 (79.8)
(X)	Ph ₂ Tl-phthalimid	302–304 ^c	A	6.5 (96.7)
			B	3.5 (75.5)
(XI)	Ph ₂ Tl- <i>o</i> -sulfobenzimid	280–284 ^{c,d}	B	8.0 (85.9)

^a Aus Isopropanol. ^b Braunfärbung ab 190°, (II) wurde nicht umkristallisiert. ^c Aus Pyridin/Benzol.

^d Lit.⁶ (IV) 231–233°, (VII) 220–221°, (XI) 315–320°.

gestützt, dass Triphenylthallium vergleichsweise rascher als die Trialkylthalliumverbindungen reagiert. Die gleichen Verbindungen resultieren nach Gl. (2) bei der Umsetzung der Triorganothalliumverbindungen mit den entsprechenden Dicarbonssäureimiden, wobei wir auch Maleinimid und *o*-Sulfobenzimid in die Untersuchungen einbezogen (siehe Tabelle 1) (Methode B).



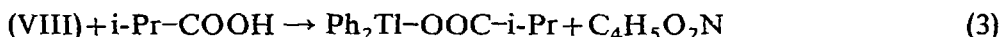
Die Diorganothallium-dicarbon säureimide (I)–(XI) sind farblose, kristalline Substanzen, die in Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid sowie Methanol gut, in Benzol, Aceton und Äther dagegen schwerlöslich sind. In Methanol–Wasser- bzw. Dimethylsulfoxid–Wasser-Gemischen reagieren sie mit Ausnahme der Diorganothallium-*o*-sulfo benzimide so stark basisch, dass ihre Äquivalentgewichte durch potentiometrische Titration mit Standard-HCl erfasst werden können (siehe Tabelle 5).

TABELLE 2

MONOISOTOPISCHES MASSENSPEKTRUM VON (I)

<i>m/e</i>	Zuordnung	rel. I (%)
235	Me ₂ Tl ⁺	48
220	MeTl ⁺	14
205	Tl ⁺	100
99	C ₄ H ₅ O ₂ N ⁺	7
98	C ₄ H ₄ O ₂ N ⁺	156

Diorganothallium-dicarbon säureimide reagieren in Benzol mit Carbonsäuren unter Bildung von Diorganothallium-carboxylaten, wie wir am Beispiel der Umsetzung von (VIII) mit Isobuttersäure zeigen konnten (Gl. 3).



Thermogravimetrische Untersuchungen an (I) beweisen, dass am Zersetzungspunkt sowohl die Methylgruppen als auch der Succinimidrest abgespalten werden.

Im Massenspektrum von (I) ist kein Molekülpeak zu beobachten. Es treten lediglich die in Tabelle 2 aufgeführten charakteristischen Bruchstücke auf.

(I)–(IV) sind in den geeigneten Solventien zu wenig löslich, um ein Infrarotspektrum in Lösung zu erhalten.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE FREQUENZEN IM IR-SPEKTRUM VON (I)–(IV)^a

Nr.	$\nu_{\text{asym}}(\text{CTIC})$	Weitere Banden in diesem Bereich	$\nu(\text{C=O})$
(I)	552 st	566 s	1567 sst, 1676 st
(II)	559 st		1594 sst, 1694 m
(III)	542 sst	562 m	1576 sst, 1698 st
(IV)	531 st	542 m, 554 s	^b 1576 sst, 1617 st

^a Nujol, cm⁻¹, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

In den IR-Spektren (siehe Tabelle 3) der kristallinen Dimethylthallium-dicarbon säureimide beobachtet man nur die antisymmetrische CTIC-Valenzschwingung, wie es für eine lineare Dimethylthalliumgruppe charakteristisch ist. Die Zuordnung von $\nu_{\text{asym}}(\text{CTIC})$ wird durch die ebenfalls in diesem Bereich zu erwartende (C=O)-out-of-plane Deformationsschwingung, die allerdings in der Regel als schwache Bande erscheint, erschwert⁷. Erwartungsgemäss wird die lineare Anordnung der Dimethyl-

thalliumgruppe durch zusätzliche Koordination von Pyridinmolekeln gestört, so dass im IR-Spektrum der Pyridinlösung von (I) ausser der antisymmetrischen (537 cm^{-1}) auch die symmetrische (CTIC)-Schwingung (484 cm^{-1}) erscheint.

Im Carbonylbereich treten zwei Banden auf, von denen die mit der höheren Frequenz und geringeren Intensität der gekoppelten symmetrischen, die mit der niederen Frequenz und höheren Intensität der antisymmetrischen Schwingung zuzuordnen ist⁸. Die Carbonylbanden von (I)–(IV) (siehe Tabelle 3) sind ungewöhnlich stark nach niederen Wellenzahlen verschoben. Zum Beispiel beträgt im Falle von (I) die Verschiebung der niederfrequenten (C=O)-Bande 133, der höherfrequenten 96 cm^{-1} gegenüber dem Succinimid⁹.

Das Fehlen der symmetrischen (CTIC)-Schwingung und die starke Verschiebung der Carbonylbanden nach niederen Wellenzahlen macht für den Festzustand der Diorganothallium-dicarbon säureimide eine ionische Struktur mit linearem Diorganothalliumkation, bei der die negative Aufladung des Dicarbon säureimidrestes eine Verringerung der Bindungsordnung der Carbonylgruppe verursacht, wahrscheinlich. Jedoch ist eine pseudo-oktaedrische bzw. -trigonal-bipyramidale Struktur mit axialer Anordnung der organischen Reste am Thalliumatom, dessen Koordinationszahl durch intermolekulare Wechselwirkung mit den Carbonylsauerstoffatomen erhöht ist, nicht auszuschliessen.

In Lösungsmitteln hoher Donorzahl, wie z.B. Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid liegen die Diorganothallium-dicarbon säureimide dissoziiert vor.

So ergeben Leitfähigkeitsmessungen an (I), (III) und (IV) in DMSO Λ_{∞} -Werte, die mit zunehmender Acidität der zugrundeliegenden Dicarbon säureimide ansteigen und denen der Vergleichssubstanz (Kalium pikrat $\Lambda_{\infty} = 33.15\text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) nahekommen (siehe Tabelle 4).

TABELLE 4

LEITFÄHIGKEITSWERTE UND ¹H-NMR-DATEN

Nr.	Λ_{∞}^a	$\tau(\text{TI}-\text{CH}_3)$	$J(\text{TI}-\text{CH}_3)$
(I)	23.51	9.10	426.6
(II)		9.05	440.4
(III)	22.79	9.01	430.0
(IV)	29.00	9.04	439.0

^a $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Tabelle 4 enthält ausserdem die ¹H-NMR-Daten der Dimethylthalliumgruppe von (I)–(IV) in Dimethylsulfoxid-Lösung. Das Signal der Dimethylthalliumgruppe tritt infolge Kopplung mit den beiden Thalliumisotopen ²⁰³Tl und ²⁰⁵Tl als Dublett auf. Die vergleichbaren, hohen Werte der Kopplungskonstante $J(\text{TI}-\text{CH}_3)$ von (I)–(IV) sind in Übereinstimmung mit der Annahme solvatisierter Dimethylthalliumkationen. Ausser den Signalen der Dimethylthalliumgruppe erscheint im Spektrum von (I) bei τ 7.65, von (II) bei τ 3.21 das Singulett der CH₂- bzw. CH-Gruppe. Die Verschiebung des Signals der CH₂-Gruppe in (I) nach höherem Feld im Vergleich zum Succinimid (τ 7.26)⁷ ist zwanglos durch die negative Aufladung des Succinimidrestes infolge Dissoziation zu deuten.

Elektrochemische Untersuchungen an (I)–(XI) in Dimethylformamid¹⁰ führen zu den gleichen Ergebnissen, wie sie für Diorganothallium-bromide und -carboxylate erhalten wurden¹¹.

EXPERIMENTELLES

Soweit erforderlich, wurden die Experimente unter Anwendung einer geeigneten anaeroben Arbeitstechnik¹² ausgeführt und Lösungsmittel vor ihrer Verwendung über Benzophenon–natrium destilliert. Trialkylthalliumverbindungen wurden durch Umsetzung der Dialkylthalliumbromide mit den entsprechenden Lithiumalkylen in Pentan oder Hexan dargestellt².

Massenspektren wurden mit dem Spektrometer CH 8 (70 eV, 20°) der Firma Varian, NMR-Spektren mit dem Kernresonanzspektrometer HA-100 (Tetramethylsilan als innerer Standard) der gleichen Firma, IR-Spektren mit den Geräten UR 10 bzw. UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit der RLC-Universal-Messbrücke Typ 221-3 vom VEB Funkwerk Dresden bei einer Messfrequenz von 800 Hz und einer Temperatur von 25°

Diorganothallium-dicarbonensäureimide (I)–(XI)

Zu einer Lösung der Triorganothalliumverbindung fügt man bei Raumtempe-

TABELLE 5

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG DER DIORGANOTHALLIUM-DICARBONSÄUREIMIDE (I)–(XI)

Nr.	Methode	R ₃ Tl (g)	X ^a (g)	Benzol (ml)	Summenformel	Äquivalent-Gew. gef. (ber.)	Analysen gef. (ber.) (%)			
							C	H	N	Tl
(I)	A	4.4	3.2	90	C ₆ H ₁₀ O ₂ NTl	332.7 ^b (332.54)	21.78 (21.67)	3.19 (3.03)	4.46 (4.21)	61.20 (61.46)
(II)	B	8.0	3.1	100	C ₆ H ₈ O ₂ NTl	329.9 ^b (330.53)	21.58 (21.83)	2.65 (2.44)	4.46 (4.23)	61.49 (61.84)
(III)	A	5.0	4.5	80	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NTl	380.2 ^a (380.59)	31.51 (31.56)	2.66 (2.65)	3.75 (3.68)	53.90 (53.73)
(IV)	B	5.1	3.8	90	C ₉ H ₁₀ O ₃ NSTl	(416.64)	26.30 (25.95)	2.40 (2.42)	3.49 (3.36)	48.90 (49.08)
(V)	A	5.2	3.2	70	C ₈ H ₁₄ O ₂ NTl	(360.60)	26.90 (26.66)	3.90 (3.82)	4.20 (3.89)	56.70 (56.69)
(VI)	A	4.9	3.8	70	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ NTl	(408.64)	35.52 (35.27)	3.17 (3.45)	3.73 (3.43)	50.05 (50.02)
(VII)	B	6.4	4.0	80	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ NSTl	(444.70)	30.12 (29.71)	3.02 (3.17)	3.43 (3.15)	45.71 (45.98)
(VIII)	A	2.0	0.8	80	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NTl	(456.68)	41.75 (42.08)	3.39 (3.09)	3.14 (3.07)	44.30 (44.76)
(IX)	B	3.0	0.7	80	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ NTl	(454.77)	42.17 (42.26)	2.96 (2.66)	2.88 (3.08)	44.68 (44.94)
(X)	A	5.8	3.0	130	C ₂₀ H ₁₄ O ₂ NTl	504.2 ^d (504.73)	47.35 (47.59)	2.49 (2.80)	2.98 (2.78)	39.99 (40.49)
(XI)	B	7.5	3.2	150	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ NSTl	(540.79)	42.54 (42.20)	2.73 (2.49)	2.79 (2.59)	37.40 (37.79)

^a X = N-Brom-dicarbonensäureimid (Methode A) oder Dicarbonensäureimid (Methode B). ^b Potentiometrische Titration in Methanol–Wasser. ^c Titration nicht möglich. ^d Titration in Dimethylsulfoxid–Wasser.

ratur eine äquivalente Menge *N*-Brom-dicarbon säureimid (Methode A) bzw. Dicarbonsäureimid (Methode B) zu. Nach zweistündigem Rühren wird der Reaktionsansatz für weitere 2 Stdn. auf 70° erwärmt, der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Benzol gewaschen und aus Pyridin-Benzol oder Isopropanol umkristallisiert (Einzel-daten und Analysenwerte siehe Tabelle 5).

Umsetzung von (VIII) mit Isobuttersäure

Isobuttersäure (0.85 g) in 10 ml Benzol wird zu einer Suspension von 4.4 g (VIII) in 70 ml abs. Benzol getropft. Man rührt weitere 5 Stdn. und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 80 ml heissem Äthanol kristallisiert Diphenylthallium-isobutyryl in Form farbloser Nadeln. Ausb. 3.1 g (72.2%); Schmp. (Zers.) 283–286° (Lit.¹³ 241°) Gef.: C, 43.50; H, 3.61; Tl, 45.80. C₁₆H₁₇O₂Tl ber.: C, 43.11; H, 3.85; Tl, 45.86%.

DANK

Herrn Prof. Dr. A. Tzschach, Halle, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit; Fräulein cand. chem. P. Reinhardt für die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen.

LITERATUR

- 1 M. G. Jacko und S. J. Price, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1961.
- 2 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65, dort weitere Literaturzitate.
- 3 A. G. Lee und G. M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 481.
- 4 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
- 5 J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 103.
- 6 R. K. Abbott, Jr., *Iowa State Coll. J. Sci.*, 18 (1943) 3.
- 7 M. K. Hargreaves, J. C. Pritchard und H. R. Dave, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 439; dort weitere Literaturzitate.
- 8 L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1968, S. 129.
- 9 T. Uno und K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 276.
- 10 S. Naumann, Halle, Teil der geplanten Dissertation.
- 11 K. Issleib, S. Naumann, H. Matschiner und B. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 226.
- 12 G. Thomas, *Chem. Ztg., Chem. App.*, 85 (1961) 567.
- 13 V. P. Glushkova und K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 116 (1957) 233.

J. Organometal. Chem., 42 (1972)