

Preliminary communication

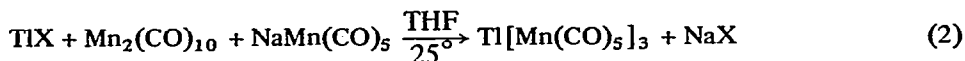
Darstellung von $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ aus Thallium(I)-Salzen und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

H.-J. HAUPT und F. NEUMANN

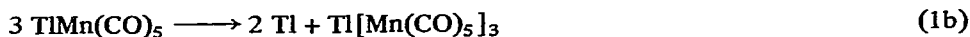
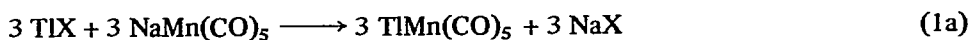
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1971)

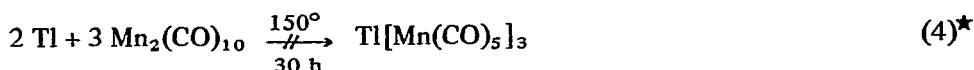
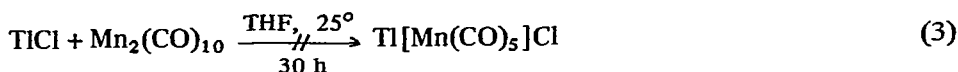
$\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ wurde erstmals von Hsieh und Mays¹ durch Umsetzung von Thallium(III)-chlorid mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ hergestellt. Die Darstellung dieser Substanz gelang uns nun auch über die leichter zugänglichen wasserfreien Thallium(I)-Salze auf den beiden Reaktionswegen (1) und (2).



Der Reaktionsablauf (1) legt die Annahme nahe, dass im Anschluss an eine Primärreaktion (1a) eine Sekundärreaktion (1b) folgt:



Ein derartig formulierter Reaktionsablauf hat im Hinblick auf die sich dabei vollziehende Disproportionierung der Thallium(I)-Verbindung eine Parallele in den Umsetzungen von Thallium(I)-Salzen mit RLi-Verbindungen (R = organischer Rest, ausser C_5H_5)². Das Zwischenprodukt $\text{TlMn}(\text{CO})_5$ konnte (wie die Organothallium(I)-Verbindungen) nicht isoliert werden, obwohl analoge Substanzen, wie das $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ³ und $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2)(\text{CO})_3]_4$ ⁴, bekannt und bei 25° stabil sind. Zum Verständnis des Reaktionsablaufs (2), welcher eine Oxydationswirkung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ beinhaltet, wurde durch entsprechende Experimente (aufgeführt in den Reaktionsgleichungen (3) und (4)) die Frage zu beantworten versucht, welches Lösungsteilchen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ hierbei oxydiert wird.



Die Versuchsergebnisse der gemäss (3) und im Bombenrohr gemäss (4) durchgeführten Umsetzungen stellten sicher, dass TlCl und metallisches Thallium durch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unter den genannten Reaktionsbedingungen keiner Oxydation unterliegen. Demzufolge könnte, wenn nicht vielleicht doch das bei der Disproportionierung gewissermassen *in statu nascendi* entstehende metallische Thallium durch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ oxydiert wird, $\text{TlMn}(\text{CO})_5$ als Zwischenprodukt angenommen werden, welches durch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ oxydiert wird.

EXPERIMENTELLES

Alle Umsetzungen wurden unter Argonschutzatmosphäre und unter Verwendung von argongesättigtem abs. Tetrahydrofuran (THF) ausgeführt.

1. Umsetzung von TlCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

3.84 g (0.016 Mol) TlCl in 150 ml THF wurden tropfenweise mit 3.50 g (0.016 Mol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5^5$ in 80 ml THF bei 25° vereinigt. Hierbei änderte sich die Lösungsfarbe des Reaktionsgemisches von farblos nach braun. Nach 24-stündiger Rührzeit des Reaktionsgemisches wurde der gebildete graue Niederschlag (NaCl , Tl) vom Filtrat durch Absaugen abgetrennt (NaCl , gef. 0.924 g = 98.83% der errechneten Menge nach (1); Tl, gef. 2.169 g = 99.42% der errechneten Menge nach (1)). Das Filtrat wurde zur Kristallisation einer rotbraunen Substanz ($\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$) im Vakuum (10^{-3} mm) eingengt und anschliessend wurde das isolierte Produkt nach Ref. 1 umkristallisiert. (Gef. C, 23.06; Tl, 25.58%. $\text{C}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_{15}\text{Tl}$, ber.: C, 22.82; Tl, 25.90%.)

2. Umsetzung von TlCl mit $\text{Mn}(\text{CO})_{10}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

2.40 g (0.010 Mol) TlCl und 4.70 g (0.012 Mol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^6$ wurden in 250 ml THF gegeben und tropfenweise 2.18 g (0.010 Mol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5^5$ in 80 ml THF bei 25° zugesetzt. Die Lösungsfarbe des Reaktionsgemisches veränderte sich von gelb nach braun. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie unter 1. beschrieben. Das im Überschuss zugegebene $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurde durch Sublimation bei 40° und 10^{-3} mm abgetrennt. Ausbeute: 5.9 g (74%) (Gef. C, 22.93; Tl, 26.21%. $\text{C}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_{15}\text{Tl}$ ber.: C, 22.82; Tl, 25.90%). Beide Arbeitsvorschriften können auf entsprechende Umsetzungen mit TlO_2CCH_3 angewandt werden.

*Mit Indium und Gallium lässt sich eine Umsetzung im Sinne dieser Reaktionsgleichung erzielen, worüber getrennt berichtet wird.

3. Umsetzung von $TiCl_4$ mit $Mn_2(CO)_{10}$

2.40 g (0.010 Mol) $TiCl_4$ wurden mit 4.70 g (0.012 Mol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 250 ml THF vereinigt. Nach 30 stündigem Rühren bei 25° wurden die Ausgangsprodukte in der eingesetzten Menge zurückerhalten.

4. Umsetzung von metallischem Thallium mit $Mn_2(CO)_{10}$

0.55 g (0.003 Mol) Thalliumpulver wurden mit 4.00 g (0.010 Mol) $Mn_2(CO)_{10}$ in einem Bombenrohr (10 cm^3) 30 Stunden auf 150° erhitzt. Das eingesetzte metallische Thallium wurde genau so wie $Mn_2(CO)_{10}$ unverändert zurückerhalten.

DANK

Der Ethyl-Corporation danken wir für die Bereitstellung des Cyclopentadienylmangantricarbonyls als Ausgangsprodukt für die Herstellung von $Mn_2(CO)_{10}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 29, 34.
 - 2 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1760; S.F. Birch, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1132.
 - 3 W. Hieber und U. Teller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 42.
 - 4 R.L. Cooper, E.O. Fischer und W. Semmlinger, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 333.
 - 5 R.D. Closson, J. Kozikowski und T.H. Coffield, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 598.
 - 6 H.E. Podall und A.P. Giraitis, *J. Org. Chem.*, 26 (1960) 2587.
- J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C56–C58