

## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

### LVI\*. $^1\text{H}$ -NMR-UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN THALLIUM-(I)-CYCLOPENTADIENYLEN

H. P. FRITZ UND F. H. KÖHLER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Februar 1971)

#### SUMMARY

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of a series of thallium(I) compounds are fully assigned. The metal-ligand bonds are predominantly ionic, which follows from the absence of observable  $(^{203})^{205}\text{Tl}-^1\text{H}$  coupling. The ligand of (hydropentalenyl)thallium(I) has no dienyl but rather a higher symmetric conjugated system. In  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Tl}$  the silyl group shows rapid migration around the ring.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren einer Reihe von Thallium(I)-Verbindungen werden völlig zugeordnet. Die Metall-Ligand-Bindungen sind überwiegend ionisch, was aus dem Fehlen beobachtbarer  $(^{203})^{205}\text{Tl}-^1\text{H}$ -Kopplung folgt. Der Ligand im (Hydropentalenyl)thallium(I) hat kein Dienyl-, sondern ein höher symmetrisches, konjugiertes System. Im  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Tl}$  zeigt die Silylgruppe rasche Wanderung um den Ring.

---

#### EINLEITUNG

Die Anwendung von Thallium(I)-cyclopentadienylen zur Darstellung von Metallocenen<sup>2-6</sup> hat in jüngster Zeit weite Verbreitung gefunden. Um so erstaunlicher ist es, dass die Thalliumverbindungen—abgesehen von ersten Versuchen mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{Tl}$ <sup>7</sup>—bisher nicht  $^1\text{H}$ -KMR spektroskopisch untersucht wurden. Im Zusammenhang mit Kontaktverschiebungsmessungen an substituierten Kobaltocenen und Nickelocenen war es jedoch wichtig, Aufschlüsse über deren Synthese mit substituierten Thallium(I)-cyclopentadienylen sowie die Stereochemie der komplexierten Liganden auf unabhängigem Wege zu erhalten<sup>8</sup>.

Zu diesem Zweck wurde die Darstellung der Thallium(I)-cyclopentadienyle mit Cyclopentadien<sup>9</sup>, Methylcyclopentadien<sup>3</sup>, tert-Butylcyclopentadien<sup>7</sup>, (Trimethyl-

\* Für LV. Mitteilung siehe Ref. 1.

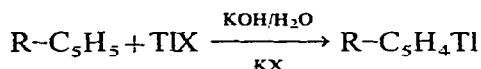
silyl)cyclopentadien, Isodicyclopentadien, Dihydropentalen<sup>10</sup> und Inden untersucht. Zunächst wurden  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_5$  durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}^{11}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_5$  durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{11}$  dargestellt. Die Synthese von Isodicyclopentadien aus Dicyclopentadien über 5,6-Dihydrodicyclopentadien<sup>13</sup>, 1-Acetoxy-5,6-dihydrodicyclopentadien und 1-Hydroxy-5,6-dihydrodicyclopentadien wurde von Alder und Mitarbeitern beschrieben<sup>14</sup>. Vermittels Pyrolyse liess sich daraus durch Abspaltung von Äthylen Dihydropentalen darstellen<sup>15</sup>.

Mit gewissen Variationen lassen sich alle Liganden in der von Fischer angegebenen Synthese<sup>9</sup> verwenden. Eine Ausnahme bildet Inden, mit dem sich auch bei Einsatz von Thallium(I)-methylat in Benzol kein Thallium(I)-indenyl erhalten liess. Das entspricht Versuchen von Hofmann<sup>16</sup> und dürfte auf die erheblich verringerte Acidität des Indens gegenüber Cyclopentadien und andererseits auf die Konkurrenz mehrerer konjugierter Systeme im Liganden zurückzuführen sein. So kann der Indenylrest als *pentahapto*-Ligand [z.B. in  $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}^{17}$ ] mit einem Diensystem im Sechsring oder als allylisch gebundener *trihapto*-Ligand [z.B. in  $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}^{18}$ ] mit benzolischem Sechsring fungieren. Ähnliche Verhältnisse finden sich im zu besprechenden Fall des Hydropentalenyls.

## ERGEBNISSE

### *Monosubstituierte Thallium(I)-cyclopentadienyle*

Die Umsetzung:



$\text{R} = \text{H}$  (I),  $\text{CH}_3$  (II),  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  (III),  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  (IV)

liefert mikrokristalline Niederschläge, deren Farbe von farblos für (I) und (III) über eierschalenfarben (IV) bis hellgelb (II) reicht. Die Stabilität der Verbindungen ist sehr unterschiedlich: (I) > (III)  $\approx$  (IV)  $\gg$  (II). Katz und Mrowka<sup>10</sup> haben sich mit der Frage der Stabilität von Thallium(I)-cyclopentadienylen beschäftigt. Sie verwerfen einen Vorschlag von Wilkinson und Cotton<sup>19</sup>, wonach die unterschiedliche Gitterenergie für die Stabilität verantwortlich sein soll, und schlagen vor, dass induktive und mesomere Effekte der Substituenten die Oxidierbarkeit der Thalliumverbindungen beeinflussen. Dagegen spricht andererseits die Tatsache, dass (III) und (IV) wesentlich stabiler als (II) sind. Demnach dürften mehrere Faktoren Einfluss auf die Stabilität der Thallium(I)-cyclopentadienyle haben.

Thallium(I)-cyclopentadienyle gelten in der Literatur allgemein als unlöslich oder ausserordentlich schwerlöslich (vgl. u.a. Ref. 2, 9, 10, 20). Wie wir fanden, wächst die Löslichkeit durch Einführen von Substituenten in den Ring an—das spricht zugleich für den Einfluss der Gitterenergie auf die Stabilität der Verbindungen—so dass sich die Substanzen aus Dimethylsulfoxid oder Benzol umkristallisieren lassen. Man erhält farblose bis schwach gefärbte Kristallnadeln. Zugleich reicht die Löslichkeit aus, um die <sup>1</sup>H-KMR-Spektren ohne Verwendung eines Spektrenakkumulators aufnehmen zu können. Dafür eignen sich folgende perdeuterierte Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid, Benzol, Toluol, Aceton, Nitrobenzol und Pyridin; bei Verwendung

des letzten können nach einiger Zeit Anzeichen von Reaktion auftreten. Die gesättigten Lösungen liegen bei 0.03 bis 0.2 Mol %.

Das einfachste Spektrum unter den untersuchten Verbindungen weist erwartungsgemäss  $C_5H_5Tl$  auf. Die fünf Protonen sind äquivalent und ergeben nur ein Signal. Das bestätigt die Ergebnisse von Nesmeyanov und Mitarbeitern<sup>4</sup>; die  $^{205}Tl$ - $^1H$ -Kopplung ist sicher kleiner als 0.3 Hz.

Durch Einführen eines Alkylrestes erhält man je zwei äquivalente Protonen in einem  $AA'XX'$ -System ( $H_{a,b}$  und  $H_{c,d}$  in Fig. 1). Wie leicht einzusehen ist, nehmen die Differenz der Verschiebungen von A- bzw. X-Protonen sowie die Kopplungskonstanten vom Methyl- zum tert-Butylrest hin zu. Die genauen Werte finden sich in Tabelle 1 zusammengefasst.

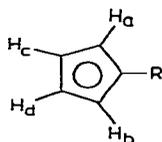


Fig. 1.

TABELLE 1

$^1H$ -VERSCHIEBUNGEN<sup>a</sup> MONOSUBSTITUIERTER THALLIUM(I)-CYCLOPENTADIENYLE IN DMSO

Ligand	Ring $H_{a,b}$		Ring $H_{c,d}$		Substituent		$J^b$
	ext. TMS	int. TMS	ext. TMS	int. TMS	ext. TMS	int. TMS	
$C_5H_5$	-5.85	-6.08 <sup>c</sup>					
$CH_3C_5H_4$	-5.58	-5.88 <sup>c</sup>	-5.72	-6.01	-2.08	-2.22	2.0
$(CH_3)_3CC_5H_4$	-5.59	-5.79 <sup>d</sup>	-5.83	-6.06	-1.20	-1.19	2.5
$(CH_3)_3SiC_5H_4$	-5.98	-6.20 <sup>c</sup>			-0.11	-0.25	

<sup>a</sup> In ppm. <sup>b</sup> Kopplungskonstante in Hz. <sup>c</sup> In Benzol. <sup>d</sup> In Nitrobenzol.

Überraschend war zunächst das Auftreten eines zusätzlichen Signals im Bereich der Ringprotonen für  $CH_3C_5H_4Tl$ , Fig. 2. Dabei handelte es sich um ein mehrfach sublimiertes Produkt, dessen analytische Daten im Bereich der methodischen Fehlergrenzen lagen und dessen Schmelzpunkt mit Literaturangaben<sup>20</sup> übereinstimmte. Mit Hilfe der genauen Signallage und durch Zusatz von authentischem  $C_5H_5Tl$  (vgl. Fig. 2, A und B) konnte eine Verunreinigung mit Thallium(I)-cyclopentadienyl nachgewiesen werden. Daraus geht hervor, dass die bisher dargestellten Präparate<sup>20,9</sup> nicht rein gewesen sein dürften, was angesichts der schwierigen Trennbarkeit von  $C_5H_6$  und  $CH_3C_5H_5$  nicht verwundert. Die  $^1H$ -KMR-Spektroskopie, als wesentlich genauere Sonde für organometallische Verbindungen mit geringem C/H-Gehalt, gibt über die Reinheit der Substanzen zuverlässiger Auskunft.

Das gleiche Verunreinigungssignal tritt im Spektrum von [(Trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]thallium(I) auf. Geringe Mengen von  $C_5H_6$  ( $39^\circ/760$  mm) im ver-

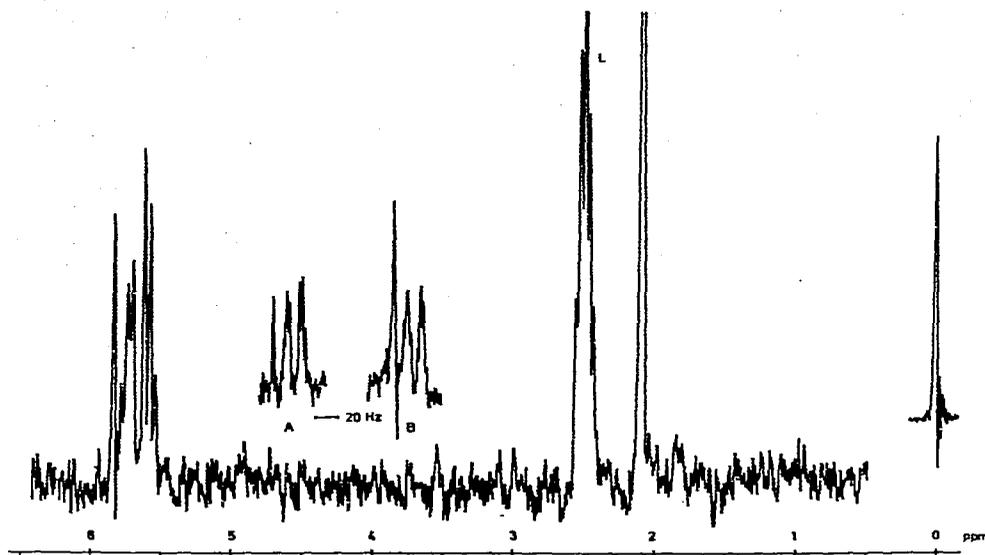


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum von (Methylcyclopentadienyl)thallium(I). L=Lösungsmittel (DMSO), A=bei 100 MHz, B=wie A nach Zusatz von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ .

wendeten  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_5$  ( $33^\circ/17\text{ mm}$ ) scheiden von der Lage der Siedepunkte her aus. Hier dürfte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$  durch hydrolytische Abspaltung des Silylrestes während der Synthese entstehen. Diese Labilität der Silylgruppe zeigt sich auch im  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum, welches für reines  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Tl}$  (fraktionierte Kristallisation aus Toluol) nur ein Ringprotonensignal aufweist. Hier liegt eine schnelle Wanderung des Silylrestes um den Fünfring vor, welche sich in einem ausgemittelten Signal für die Ringprotonen äussert. Dieser Effekt wurde bereits für den Liganden selbst nachgewiesen<sup>21,22</sup>. Tieftemperaturmessungen, die sich wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nur bis ca.  $-25^\circ$  durchführen liessen, ergaben keine Aufspaltung oder Verbreiterung des fraglichen Signals. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Davison und Rakita<sup>22</sup> folgt daraus, dass die Silylgruppe in der Thalliumverbindung beweglicher als im freien Liganden ist. Offenbar hängt dieses Verhalten mit dem sterischen Bau zusammen. Während nämlich eine kürzlich vorgenommene Elektronenbeugungsuntersuchung am  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_5$  dessen gewinkelten Bau zeigt<sup>23</sup>, sollte der Ligand in der Thalliumverbindung planar sein.

### 1,2-Disubstituierte Thallium(I)-cyclopentadienyle

Dihydropentalen und vor allem Isodicyclopentadien reagieren nicht so bereitwillig mit  $\text{TlOH}$  wie die monosubstituierten Cyclopentadiene. Man arbeitet hier vorteilhaft in stärker alkalischer Umgebung und mit längeren Reaktionszeiten. Die gelbe Farbe der Produkte entspricht derjenigen der freien Liganden.

Hydropentalenthallium(I) konnte bereits von Katz und Mrowka charakterisiert werden<sup>10</sup>. Ohne Beweise anzuführen, nahmen die Autoren eine Struktur gemäss Fig. 6A an. Für Isodicyclopentadienylthallium(I), das als Zwischenprodukt beschrieben wurde<sup>10</sup>, gelang eine Charakterisierung bisher wegen der Empfindlichkeit der Verbindung nicht. Als Basis für die  $^1\text{H}$ -KMR-Untersuchung konnten wir jetzt

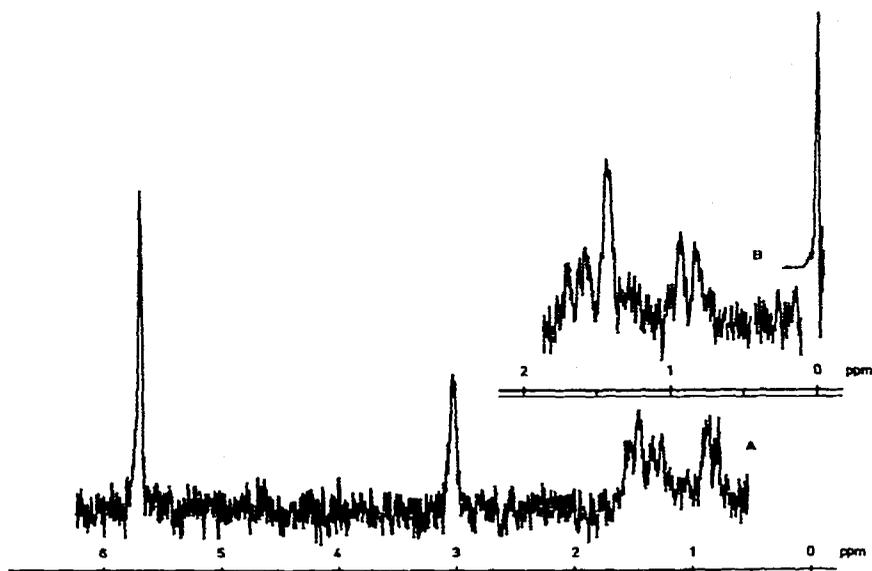


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum von Isodicyclopentadienylthallium(I) in Pyridin, A = Übersicht bei 100 MHz, B = Ausschnitt bei 60 MHz.

TABELLE 2

$^1\text{H}$ -VERSCHIEBUNGEN<sup>a</sup> 1,2-DISUBSTITUIERTER THALLIUM(I)-CYCLOPENTADIENYLE

Ligand	Ring H <sub>a</sub>	Ring H <sub>b,c</sub>	H <sub>d,e</sub>	H <sub>f,g</sub>	H <sub>b-k</sub>	J <sup>b</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> <sup>c,d</sup>		-5.51				
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> <sup>c,e</sup>		-5.70	-3.12	-1.70	Bis 0.83	
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>d,f</sup>	-5.85	-5.66	-5.48	-2.68		} J(H <sub>a</sub> -H <sub>b</sub> ) 3 } J(H <sub>d</sub> -H <sub>f</sub> ) 3 } J(H <sub>b</sub> -H <sub>d</sub> ) 1
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>f,g</sup>	-6.05	-5.93	-5.80	-2.88		

<sup>a</sup> In ppm. <sup>b</sup> Kopplungskonstante in Hz. <sup>c</sup> C<sub>10</sub>H<sub>11</sub> = Isodicyclopentadienyl. <sup>d</sup> In DMSO. <sup>e</sup> In Nitrobenzol. <sup>f</sup> C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> = Hydropentalen. <sup>g</sup> In Pyridin, bezogen auf int. Pyridin, berechnet auf int. TMS.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Tl durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisieren sowie durch Elementaranalyse und Massenspektrum sichern.

Im Massenspektrum\* findet man neben dem Molekularpeak  $m/e$  336 (für  $^{205}\text{Tl}$ ), dem Metallion  $m/e$  205 und dem Ligandenion  $m/e$  132 mit bemerkenswerter Intensität das Ion von Hydropentalenthallium(I). Das entspricht der pyrolytischen Darstellung von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> aus C<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>15</sup>. Für die besondere Stabilität des Pentalensystems spricht weiter die Tatsache, dass als intensivste peaks aller organischen Bruchstücke  $m/e$  102, 103, 104 auftreten. Durch Abspaltung der verschiedenen Brücken des Tricyclus C<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup> treten eine Reihe weiterer peaks organischer Ionen auf.

Das  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum von C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Tl (vgl. Fig. 3) lässt sich mit Kenntnis des Spektrums vom freien Liganden<sup>7,23</sup> leichter verstehen. Die Zuordnung in Tabelle 2 folgt aus Fig. 4.

\* Herrn Doz. Dr. J. Müller danken wir herzlich für die Aufnahme des Massenspektrums

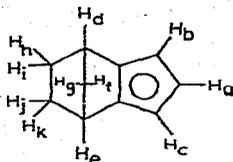
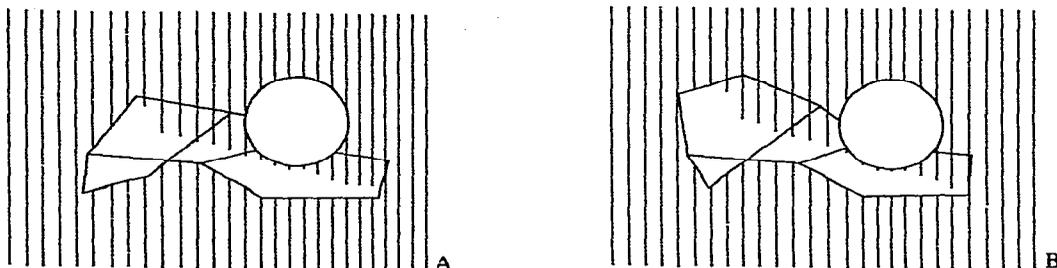


Fig. 4.

Fig. 5. Struktur von Isodicyclopentadienylthallium(I) A = *exo*- Isomeres, B = *endo*- Isomeres.

Von besonderem Interesse ist hier der Bereich der Methylenprotonen. Es findet sich das symmetrische Multipllett von H<sub>h-k</sub> überlagert von der unabhängigen Absorption für H<sub>f,g</sub>. Dieses Ergebnis stimmt mit Erfahrungen überein, welche an zwei Isomeren von 3,4-Benzotricyclo [4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-3-en gemacht worden sind<sup>25</sup>. Zusätzlich treten zwei weitere Resonanzen bei relativ hohem Feld auf. Sie haben unterschiedliche Intensitäten und gehören, wie ein Vergleich des 100 MHz- und 60 MHz-Spektrums ergibt, zu unterschiedlichen Protonensorten. Diese Signale müssen den Protonen H<sub>f</sub> im *exo*-Isomeren (vgl. Fig. 5A) und H<sub>h,k</sub> im *endo*-Isomeren (vgl. Fig. 5B) zugeordnet werden. Ihre Verschiebung nach hohem Feld ist auf die Abschirmung durch das Metall zurückzuführen. Ein in diesem Bereich praktisch identisches Spektrum erhielten wir für [(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Co]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-8</sup>, während die Ergebnisse für (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>-Fe<sup>10</sup> davon abweichen; vor allem die in Ref. 10 angegebene Aufspaltung des Signals für H<sub>d,e</sub> konnte in keinem Fall gefunden werden.

Für Hydropentalenthallium(I) sollte man im <sup>1</sup>H-KMR-Spektrum ein Aufspaltungsbild der olefinischen Protonen wie im freien Inden<sup>26</sup> erwarten (zwei Doppeltripletts). Mit einer Formulierung analog Fig. 6A sind die Resonanzen in Fig. 7 nicht vereinbar, sondern nur mit einer höher symmetrischen Struktur gemäss Fig. 6B. Die Zuordnung der Signale folgt aus Tabelle 2.

Während für H<sub>b,e</sub> (Dublett) und H<sub>d,e</sub> (Triplet) in reproduzierbaren Versuchen bei 60 und 100 MHz sogar eine long-range-Kopplung nachgewiesen werden konnte, waren die Signale für H<sub>a</sub> und H<sub>f,g</sub> durch das Geräusch unscharf. Die überraschende Symmetrisierung als deren Extrem eine Formulierung analog Fig. 6C denkbar ist, dürfte in dem grösseren konjugierten System begründet liegen. Andererseits ist zu beachten, dass mehrere konjugierten Systeme zueinander in Konkurrenz treten. Je nach Bindungspartner sind diese Systeme verschieden ausgebildet, eine Erscheinung, die für den Indenylrest an Hand von Di(*h*<sup>3</sup>-indenyl)nickel gezeigt wird<sup>8,18</sup>.

Während die monosubstituierten Thallium(I)-cyclopentadienyle mit sehr mässigem Erfolg und grossen Reinigungsschwierigkeiten zu Kobaltocenen und

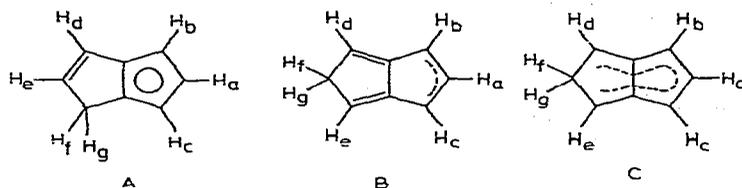
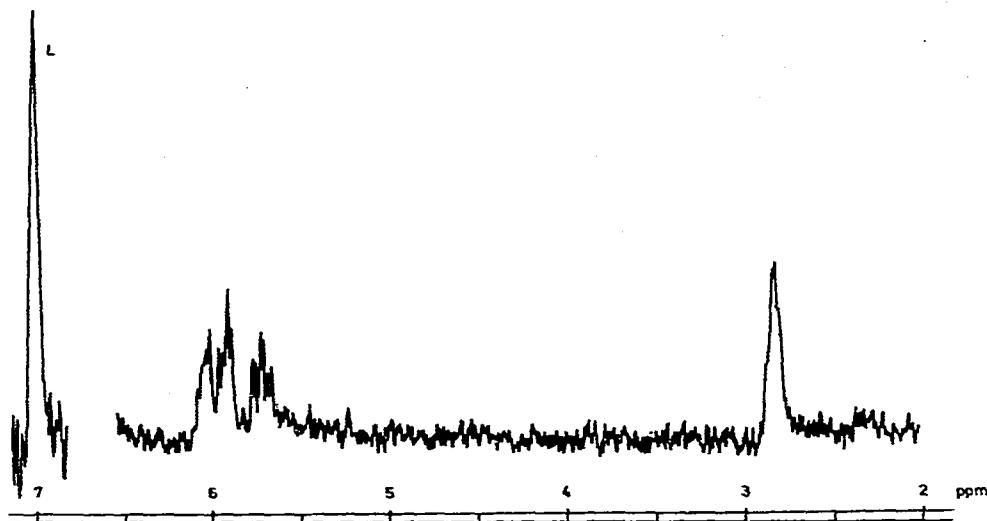


Fig. 6.

Fig. 7.  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum von Hydropentalenthallium(I) L=Lösungsmittel (Pyridin).

Nickelocenen umgesetzt werden konnten, waren die Versuche mit  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Tl}$  und  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Tl}$  erfolglos. Im letzten Fall dürften die Symmetrieverhältnisse und die geringe Beständigkeit eine Rolle spielen.

### Bindungsproblem

Die Bindung im Cyclopentadienylthallium(I) ist Gegenstand einer Anzahl von Arbeiten gewesen<sup>27</sup>. Im Hinblick auf die Metall-Ligand-Beziehung lässt sich die mit der Kernresonanz beobachtete Symmetrisierung im  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Tl}$  am besten verstehen, wenn man annimmt, dass in Lösung im wesentlichen die Eigenschaften von aromatischen Cyclopentadienyl-Anionen beobachtet werden. Dafür spricht auch, dass die Verschiebungsdifferenz von  $\text{H}_{a,b}$  und  $\text{H}_{c,d}$  in Tabelle 1 sehr genau im Bereich der Unterschiede von *ortho*- und *meta*-Protonenresonanzen alkylierter Benzole<sup>28</sup> liegt. Von der Lage der Resonanzen her sollten *pentahapto*- (Ferrocen;  $-4.15$  ppm) und *monohapto*-Bindungen ( $> -6.50$  ppm, vgl. Ref. 29, 30) ausscheiden, während sie mit der entsprechenden Resonanz für das sicher ionisch gebaute  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  ( $-5.52$  ppm<sup>31</sup>) gut übereinstimmt. Vor allem ist die in allen Beispielen fehlende  $^{205}\text{Tl}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung (vgl. auch Ref. 4) sowie die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Verschiebungen (vgl. Tabellen 1 und 2) ein Beweis für das Vorherrschen einer ionischen Bindungsbeziehung in Lösung.

## EXPERIMENTELLES

Die präparativen und spektroskopischen Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre ausgeführt; die Schmelzpunkte gelten für geschlossene,  $N_2$ -gefüllte Kapillaren.

Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem Beckman IR-10, die  $^1H$ -KMR-Spektren mit einem Varian A-60 bzw. Varian HA-100 bei  $37^\circ$  aufgenommen.

Die Darstellung monosubstituierter Thallium(I)-cyclopentadienyle folgt dem Verfahren von Fischer<sup>9</sup>, unter Verwendung einer 10%igen KOH-Lösung. Die Niederschläge werden im Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe) getrocknet und sublimiert ( $50^\circ/HV$ ), im Fall von  $CH_3C_5H_4Tl$  wiederholt. Zur Reinigung von  $(CH_3)_3SiC_5H_4Tl$  wird vom Rohprodukt eine bei  $60^\circ$  gesättigte Lösung in Toluol bereitet. Kristalle, die sich nach zwei bis drei Stunden bei  $-30^\circ$  gebildet haben, werden verworfen. Nach Einengen des Filtrats und dreitägigem Kühlen auf  $-30^\circ$  lassen sich Kristalle erhalten, die ohne merkliche Abspaltung der Silylgruppe bei  $30^\circ/HV$  sublimieren.

$CH_3C_5H_4Tl$ . Schmp.  $109-110^\circ$ . (Gef.: C, 25.09; H, 2.39.  $C_6H_7Tl$  ber.: C, 25.45; H, 2.47; Tl, 72.08%.) IR: 3060 w, 2890 w, 1475 m, 1225 w, 1050 w, 1030 m, 1020 m, 840 m, 725 ss, 605 m, 280 s.

$(CH_3)_3CC_5H_4Tl$ . Schmp.  $151^\circ$ . (Gef.: C, 33.05; H, 3.94.  $C_9H_{13}Tl$  ber.: C, 33.21; H, 4.02; Tl, 62.77%.) IR: 3060 w, 2950 m, 2900 w, 2850 w, 1470 m, 1450 m, 1395 w, 1355 m, 1270 m, 1195 w, 1145 m, 1040 m, 1015 m, 905 m, 840 m, 800 s, 725 ss, 660 s, 440 m, 395 m.

$(CH_3)_3SiC_5H_4Tl$ . Schmp.  $116^\circ$ . (Gef.: C, 28.62; H, 3.93;  $C_8H_{13}SiTl$  ber.: C, 28.28; H, 3.83; Si, 8.20; Tl, 59.68%.) IR: 3060 w, 2950 m, 2880 w, 1435 m, 1395 m, 1345 m, 1240 s, 1170 s, 1030 s, 900 s, 830 ss, 820 ss, 750 ss, 740 ss, 680 m, 625 m, 410 m, 310 s.

Zur Reaktion mit Isodicyclopentadien und Dihydropentalen verwendet man besser eine Lösung von 12.6 g ( $0.05 M Tl^+$ )  $Tl_2SO_4$  in ca. 250 ml einer 25%igen KOH-Lösung. Neben der Wirkung auf das Gleichgewicht erleichtert die stärker basische Umgebung bei kräftigem Rühren die Bildung einer Dispersion, wenn man den Liganden langsam zutropfen lässt (wegen der geringen Beständigkeit wurde Dihydropentalen schnell hinzugegeben). Es wird gerührt, bis keine Tröpfchen organischer Phase mehr beobachtbar sind. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit 250 ml  $H_2O$  in fünf Portionen gewaschen, am HV getrocknet und sublimiert. Hydropentalenthallium(I) wird bei der Sublimation ( $80^\circ/HV$ ) merklich zersetzt. Der Schmelzpunkt ( $86-90^\circ$ ) sowie das IR-Spektrum (3050 w, 2920 w, 2860 w, 1530 w, 1505 w, 1340 w, 1300 w, 1260 w, 1225 w, 1110 w, 1015 m, 920 m, 900 m, 825 m, 720 ss, 695 s, 635 s, 430 m, 280 m) stimmen gut mit Literaturangaben<sup>10</sup> überein. Laut Analyse enthielt das Produkt geringe Mengen von polymerem Liganden. In kleinerem Ausmass zersetzt sich auch Isodicyclopentadienylthallium(I) beim Sublimieren ( $50-60^\circ/HV$ ). Das Produkt ist sehr luftempfindlich.

$C_{10}H_{11}Tl$ . Schmp.  $163-164^\circ$ . (Gef.: C, 36.46; H, 3.40.  $C_{10}H_{11}Tl$  ber.: C, 35.79; H, 3.31; Tl, 60.90%.) IR: 3065 w, 2980 w, 2945 m, 2850 w, 1460 w, 1440 w, 1420 m, 1370 w, 1280 s, 1245 w, 1220 w, 1125 m, 1110 (sh), 1045 w, 1005 s, 980 w, 945 w, 905 m, 863 m, 823 m, 813 m, 800 m, 720 ss, 620 m, 595 s, 513 s, 428 s, 405 s.

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND F. H. KÖHLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 F. A. COTTON UND L. T. REYNOLDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 269.
- 3 L. T. REYNOLDS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.
- 4 A. N. NESMEYANOV, R. B. MATERIKOVA UND N. S. KOTCHETKOVA, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, (1963) 1334.
- 5 O. SCHENK UND E. KÖRNER, *Fr. Pat.*, 1,343,770 (1963).
- 6 C. C. HUNT UND J. R. DOYLE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 283.
- 7 A. N. NESMEYANOV, R. B. MATERIKOVA, E. J. FEDIN, N. S. KOTCHETKOVA, P. V. PETROVSKII, L. A. FEDOROV UND E. V. LEONOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 177 (1967) 586.
- 8 F. H. KÖHLER, Dissertation, TU, München, 1970.
- 9 E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 207.
- 10 T. J. KATZ UND J. J. MROWKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1105.
- 11 R. RIEMSCHEIDER, A. REISCH UND H. HORAK, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 811.
- 12 K. C. FRISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6050.
- 13 K. ALDER UND G. STEIN, *Ann. Chem.*, 485 (1931) 223.
- 14 K. ALDER, F. H. FLOCK UND P. JANSSEN, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2694.
- 15 R. RIEMSCHEIDER UND K. HEYMANNS, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 1080.
- 16 H. P. HOFMANN, Dissertation, T.H. München, 1959.
- 17 E. O. FISCHER, D. SEUS UND R. JIRA, *Z. Naturforschg.*, 8b (1953) 692.
- 18 H. P. FRITZ, F. H. KÖHLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 449.
- 19 G. WILKINSON UND F. A. COTTON, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 10.
- 20 A. N. NESMEYANOV UND R. A. SOKOLIK, *The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967.
- 21 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 313.
- 22 A. DAVISON UND P. E. RAKITA, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.
- 23 N. N. VENIAMINOV, YU. A. USTYNYUK, N. V. ALEKSEEV, I. A. RONOVA UND YU. T. STRUCHKOV, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 551.
- 24 T. J. KATZ UND M. ROSENBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2346.
- 25 H. E. SIMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1657.
- 26 D. D. ELLEMAN UND ST. L. MANATT, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2346.
- 27 E. O. FISCHER UND H. P. HOFMANN, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 639; S. SHIBATA, L. S. BARTELL UND R. M. GAVIN, JR., *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 717; J. K. TYLER, A. P. COX UND J. SHERIDAN, *Nature*, 195 (1959) 1182; H. P. FRITZ UND R. SCHNEIDER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1171, sowie Ref. 2.
- 28 F. A. BOVEY, F. P. HOOD, E. PIER UND H. E. WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2060.
- 29 M. J. BENNETT, F. A. COTTON, A. DAVISON, J. M. FALLER, S. J. LIPPARD UND S. M. MOREHOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371.
- 30 F. A. COTTON UND T. J. MARKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3178.
- 31 G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. D. MCLACHLAN UND H. J. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5846.