

*Journal of Organometallic Chemistry*, 122 (1976) 303–309  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DIMETHYLLHALLIUM-METHYL-XANTHOGENAT $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$ , DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

W. SCHWARZ\*, G. MANN und J. WEIDLEIN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
 Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Juni 1976)

### Summary

The vibrational spectra (IR and Raman) of dimethylthallium methylxanthogenate were investigated. The crystal and molecular structure has been determined. The compound crystallizes in the orthorhombic space group  $Pca2_1$ . The unit cell with lattice constants  $a = 10.990$ ,  $b = 6.819$  and  $c = 11.245$  Å contains 4 molecules. Thallium is seven-coordinated in the crystal lattice.

The two thallium—sulfur distances in the nearly planar four-membered ring are almost equal. The distances from thallium to the next nearest oxygen and sulfur atoms are slightly longer; the distance to the next again nearest sulphur atom is markedly longer.

### Zusammenfassung

Dimethylthallium-methyl-xanthogenat wurde schwingungsspektroskopisch (IR und Raman) untersucht. Die Kristall und Molekülstruktur wurde bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 10.990$ ,  $b = 6.819$  und  $c = 11.245$  Å enthält 4 Moleküle.

Das Thallium ist im Kristallgitter siebenfach koordiniert. Dabei sind die beiden Thallium—Schwefel-Abstände im weitgehend planaren Vierring nahezu gleich. Die Abstände des Thalliums zu dem nächst benachbarten Sauerstoff- und Schwefelatom sind etwas, zu einem weiteren Schwefelatom deutlich grösser.

### Einleitung

Einfache Trialkyle der Elemente Al, Ga, In oder Tl reagieren mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , COS oder  $\text{CS}_2$  in der Regel rasch und vollständig unter Einschiebung dieser elektrophilen Agenzien in eine (oder auch mehrere) der Metall—Kohlenstoffbindungen, wobei Dialkylmetall-Sulfinate, -Sulfonate, -Carboxylate, -Thiocarboxylate bzw. -Dithiocarboxylate gebildet werden [1,2].

Monosubstitutionsprodukte des Typs  $R_2MX$  (mit  $X = \text{Hal}, \text{OR}', \text{SR}', \text{NR}'_2$  und  $R = \text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) zeigen gegenüber den genannten Reaktanden ein hiervon meist abweichendes Verhalten. Beispielsweise wird bei den Monohalogeniden entweder keine Reaktion mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  beobachtet ( $\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) oder es tritt ausschliesslich eine Einschlebung in die noch vorhandenen  $M-C$ -Bindungen auf ( $\text{Al}$ ) [1,3,4,5]. Bei den Alkoxiden, Mercaptiden oder Alkylamiden des Aluminiums werden neben den beiden  $\text{Al}-C$ -Bindungen auch die  $\text{Al}-X$ -Bindungen gespalten, doch bilden sich nicht in jedem Fall analysenreine Einschlebungverbindungen. Im Gegensatz hierzu reagieren die homologen Verbindungen der schweren Elemente dieser Gruppe ausschliesslich unter Spaltung der  $M-X$ -Bindungen.

Das in dieser Arbeit schwingungsspektroskopisch und röntgenographisch charakterisierte Dimethylthallium-methyl-xanthogenat ist durch Einschlebung von  $\text{CS}_2$  in die  $\text{Tl}-\text{O}$ -Bindung des in Lösung dimeren Dimethylthalliummethoxids dargestellt worden.

### Darstellung und Schwingungsspektrum

Frisch durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen  $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$  und wasserfreiem Methanol bereitetes Dimethylthalliummethoxid wird in benzolischer Lösung mit einem etwa 20%igem Überschuss an  $\text{CS}_2$  versetzt. Letzteres wird unter streng selektiver Einschlebung in die  $\text{Tl}-\text{O}$ -Bindung des Methoxids aufgenommen, wobei nahezu quantitativ Dimethylthallium-methyl-xanthogenat gebildet wird, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels und evtl. unumgesetzten Kohlenstoffdisulfids, als farbloser, kristalliner Feststoff ausfällt. Die Verbindung kann zur Reinigung entweder bei  $80-85^\circ\text{C}$  und  $10^{-4}$  mmHg sublimiert oder aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert werden. Ebullioskopische Molmassebestimmungen und die Ergebnisse eines 70 eV Massenspektrums weisen dieses nicht hydrolyseempfindliche Xanthogenat als monomer aus [3].

Das Protonenresonanzspektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt für die Thalliummethylprotonen ein Dublett bei 1.37 ppm (bezogen auf TMS) mit einer für Dimethylthallium-Verbindungen üblicherweise in wenig polaren Lösungsmitteln beobachteten Kopplungskonstanten  $J(^{205}\text{TlCH})$  von etwa 360 Hz [6] (Die Kopplungskonstante  $J(^{203}\text{TlCH})$  ist 3–4 Hz geringer.) Das Singulettsignal der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe tritt mit 4.03 ppm erwartungsgemäss bei niedrigeren Feldstärken auf.

Entscheidende Hinweise auf die Struktur von  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$  liefert das IR- und Ramanspektrum. Für den  $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}$ -Molekülteil wird die asymmetrische ( $540\text{ cm}^{-1}$ ) und die symmetrische ( $482\text{ cm}^{-1}$ )  $\text{TlC}_2$ -Valenz sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum gefunden, was eindeutig für eine gewinkelte  $\text{CH}_3\text{TlCH}_3$ -Gruppierung spricht. Weiterhin stimmen die Schwingungen der Xanthogensäuregruppe so weitgehend mit den Frequenzen des Schwingungsspektrums von  $\text{Na}^+[\text{S}_2\text{COCH}_3]^-$  überein, dass an einer identischen Konfiguration dieses Rests (d.h. zum Beispiel identischer Ladungsausgleich zwischen den beiden S-Atomen und gleiche Kopplungsverhältnisse des  $\text{S}_2\text{CO}$ -Skeletts) im Thalliumderivat nicht zu zweifeln ist.

Damit sprechen alle Ergebnisse für eine planare Vierringstruktur:

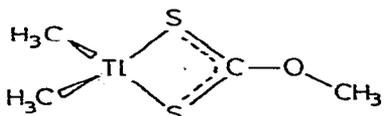


TABELLE 1

IR- UND RAMANFREQUENZEN DES FESTEN  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$  UNTERHALB  $1500\text{ cm}^{-1}$ 

IR (Int.)	RE (Int.)	Zuordnungen
1445s 1438s-m	1444ss, (br)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-O})$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-O})$
1420(Sch)	1428s	} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{-O} + \text{-TI}))$
1222s-m 1190(Sch) 1185sst	1192s	} $\rho(\text{CH}_3\text{-O}) + \nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
1168(Sch) 1145st 1120sst, (br)	1172sst } 1168(Sch) } 1146s-m } 1125s, (br) }	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{-TI}))$ $\rho(\text{CH}_3\text{-O}) + \nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
1081st 1035sst, (br)	1083ss, (br) 1032m, (br)	} $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$
975(Sch) 935s	948s-m	} $\nu_{\text{s}}(\text{COC}) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$
790st 738m	796s, (br)	} $\rho(\text{CH}_3\text{-TI})$
611s-m	612sst 572s	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2) + \delta(\text{COC})$ $\gamma(\text{CS}_2)$
541st 482ss 468st 345st 280m	540s-m 482sst [482] 346st-m 288s-m 186s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{TiC}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{TiC}_2)$ $\delta(\text{COC}) + \nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$ $\delta(\text{CS}_2)$ $\gamma(\text{COC})$ $\delta(\text{OCS}) + \delta(\text{COC})$

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, br = breit, Sch = Schulter.

Mit Sicherheit werden diese monomeren Einheiten im Feststoff etwa wie in den Dialkylindiumacetaten [8] oder -thioacetaten [9] verknüpft sein, doch sind Hinweise auf derartige Assoziationen dem IR- bzw. Ramanspektrum nicht zu entnehmen.

Die IR- und Ramanfrequenzen unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind in Tab. 1 zusammengefasst; die Zuordnung für die Schwingungen des Xanthogenatrests wurden analog der Arbeit von Mattes [7] vorgenommen.

### Kristallstruktur

#### Kristalldaten

Formel:  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$ ; Formelgewicht: 341.6; Elementarzelle: orthorhombisch,  $a = 10.990(9)$   $b = 6.819(4)$   $c = 11.245(6)$  Å; Volumen:  $842.7(9)$  Å<sup>3</sup>; Gemessene Dichte:  $\rho = 2.73\text{ g cm}^{-3}$  (pykn.), Röntgenographische Dichte:  $\rho = 2.692(3)\text{ g cm}^{-3}$ ; Absorptionskoeffizient für Mo- $K_{\alpha}$ :  $224.6\text{ cm}^{-1}$ ; Raumgruppe:  $Pca2_1$ ; Zahl der Moleküle in der Elementarzelle:  $Z = 4$ .

#### Strukturanalyse

Aufgrund der auf den Aufnahmen erkennbaren Auslöschungen ( $0kl$ :  $k = 2n + 1$  und  $h0l$ :  $l = 2n + 1$ ) kommen die beiden orthorhombischen Raumgruppen

TABELLE 2

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER (IN KLAMMERN DIE STANDARDABWEICHUNGEN ( $\sigma$ ) BEZOGEN AUF DIE LETZTEN DEZIMALLEN)

Die isotropen Temperaturfaktoren  $U = B/8\pi^2$  sind mit  $10^2$  multipliziert.

	$U$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl	3.84	0.5521(2)	-0.0547(6)	0.2500(0)
S(1)	3.54	0.5499(20)	0.1343(40)	0.4891(20)
S(2)	4.35	0.3384(22)	0.1876(47)	0.3119(22)
C(1)	3.60	0.2302(74)	0.4031(151)	0.4497(77)
C(2)	2.27	0.2240(98)	0.3914(100)	0.5128(113)
O	3.03	0.3437(41)	0.3002(85)	0.5385(44)
C(3)	2.78	0.4813(55)	-0.3294(125)	0.2991(55)
C(4)	4.02	0.6442(90)	0.1906(172)	0.1903(82)

$Pbcm$  und  $Pbc2_1$  in Frage. Nach Vertauschen von  $a$  und  $b$  erhält man für letztere die in den "International Tables" [10] übliche Aufstellung  $Pca2_1$ . Die  $E$ -Wert Statistik liess die azentrische Raumgruppe  $Pca2_1$  zumindest als die wahrscheinlichere erscheinen.

Unter Berücksichtigung der einzigen vierzähligen Lage dieser Raumgruppe liessen sich der  $x$ - und  $y$ -Parameter ( $z$ -Parameter frei wählbar) der Thalliumlage einer Patterson-Funktion eindeutig entnehmen. Eine erste dreidimensionale Fouriersynthese der mit dieser Atomlage erhaltenen Vorzeichen lieferte die Ortsparameter der beiden Schwefelatome, die Lagen der noch fehlenden Leichtatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Die H-Atome wurden nicht berücksichtigt.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix und isotropen Temperaturfaktoren führte zu  $R = 0.092$  ( $R = \sum w(|F_o| - |F_c|) / \sum w|F_o|$ ) \*.

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL (IN KLAMMERN STANDARDABWEICHUNG DER ABSTÄNDE BEZOGEN AUF DIE LETZTEN DEZIMALLEN)

Abstand (Å)	Winkel (°)		
Tl-S(1)	2.98(2)	S(1)-Tl-S(2)	62.6
Tl-S(2)	2.96(3)	C(3)-Tl-C(4)	170.9
S(1)-C(1)	1.80(9)	Tl-S(2)-C(1)	88.8
S(2)-C(1)	1.73(9)	Tl-S(1)-C(1)	86.7
C(1)-O	1.29(10)	S(1)-C(1)-S(2)	121.9
O-C(2)	1.48(11)	C(1)-O-C(2)	117.1
Tl-C(3)	2.10(8)		
Tl-C(4)	2.07(11)		

\* Die Tabelle der berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren kann vom Autor angefordert werden.

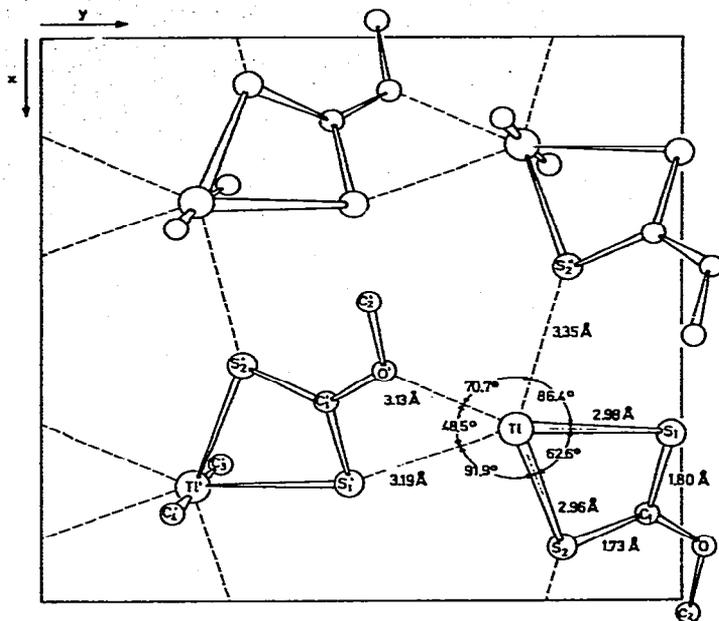


Fig. 1. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$ . (Die Zelle ist gegenüber Tab. 2 in der  $x$ -Richtung um  $1/4$  verschoben; an einem Molekül sind die Methylgruppen am Thallium der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.)

In Tabelle 2 sind die gefundenen Orts- und Temperaturparameter, in Tabelle 3 die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt. Die Bezeichnung der Atome entspricht der von Fig. 1.

#### Beschreibung und Diskussion der Struktur

Das Dimethylthallium-methyl-xanthogenat kristallisiert in Form nahezu planarer Vierringe von  $\text{TlS}_2\text{C}$ . Die maximale Abweichung von einer durch diese vier Atome definierten besten Ebene beträgt  $0,02 \text{ \AA}$ . Die Vierringe sind gegen die Ebene  $(010)$  um ca.  $35^\circ$  geneigt.

Die beiden  $\text{Tl-S}$ -Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich; es kann innerhalb der  $\text{S}_2\text{C}$ -Gruppierung vollkommener Ladungsausgleich angenommen werden; die Abstände entsprechen bereits bekannten Werten von Strukturuntersuchungen an  $\text{Tl(I)S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [11] und  $\text{Tl(I)S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  [12].

Auch die  $\text{S-C}$ -Abstände sowie die Winkel  $\text{S}(1)\text{-Tl-S}(2)$  und  $\text{S}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(2)$  (Bezeichnung s. Fig. 1) stimmen gut mit bereits bekannten Werten überein. Der  $\text{C}(1)\text{-O}$ -Abstand ist mit  $1,28 \text{ \AA}$  gegenüber einer Einfachbindung beträchtlich verkürzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu Vergleichszwecken zusammengestellt, wobei noch einige Werte einer Strukturuntersuchung am  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2$  [13] aufgeführt sind.

Die gewinkelte Anordnung der  $\text{C}(3)\text{-Tl-C}(4)$ -Gruppierung ( $171^\circ$ ) entspricht den Erwartungen aus spektroskopischen Befunden.

Die molekulare Packung erfolgt, wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, durch eine zweidimensionale Vernetzung in Schichten etwa parallel zu  $(010)$ . Das Thallium erreicht dabei die nicht sehr häufig anzutreffende Koordinationszahl 7, die auch

TABELLE 4

VERGLEICH EINIGER BINDUNGSLANGEN (Å) UND -WINKEL (°) IN  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$ ,  $\text{TlS}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TlS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  UND  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2$

	$(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$	$\text{TlS}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [11]	$\text{TlS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ [12]	$\text{Pb}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2$ [13]
Tl-S	2.98 2.96	3.06 —	2.99 3.03	Pb-S 2.79 2.74 2.95 2.84
S-C	1.80 1.73	— —	1.74 1.69	1.78 1.70 1.66 1.68
C-O	1.29	—	C-N 1.39	C-O 1.28 1.30
S(1)—Tl—S(2)	62.6	66.2		
S(1)—C(1)—S(2)	121.9	—	121	118 124

bereits bei  $\text{TlS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  [12] gefunden wurde. Die fünf Atome (4 Schwefel und 1 Sauerstoff) der Basisfläche der allerdings stark verzerrten pentagonalen Bipyramide liegen nahezu in einer Ebene. Der maximale Abstand eines Atoms S(2)' von einer durch die 6 Atome definierten besten Ebene beträgt 0.14 Å, im Mittel 0.1 Å. Die Winkel der fünf koordinierten Atome zu den beiden Methylgruppen am Thallium liegen zwischen 80° und 98°.

### Experimentelles

Zur Darstellung von  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$  werden 2–2.5 g  $(\text{CH}_3)_2\text{TlOCH}_3$  in der vorne beschriebenen Weise mit  $\text{CS}_2$  unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch etwa 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt, anschliessend entfernt man das Lösungsmittel und reinigt den verbleibenden Festkörper durch eine Vakuumsublimation. Die Ausbeute nach diesem Reinigungsvorgang betrug etwa 80%, bezogen auf das im Unterschuss eingesetzte Methoxid. Analysen: Gef.: C, 14.1; H, 2.84; S, 18.6; Tl, 59.4.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OS}_2\text{Tl}$  ber.: C, 14.06; H, 2.66; S, 18.77; Tl, 59.82%.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin—Elmer-Gerät 457 als Nujol- bzw. Hostafonverreibung zwischen CsJ-Scheiben aufgenommen, das Festkörperraman-spektrum in Schmelzpunktskapillaren mit einem Spektrophotometer PHO der Firma Coderg. Die Anregung erfolgte hierbei mit der grünen 5145 Å-Linie eines Argonlasers.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielten wir durch Umkristallisieren frisch sublimierter Proben aus sorgfältig getrocknetem Methylenchlorid.

Vorläufige Gitterkonstanten wurden aus Schwenk-, Buerger-Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen ermittelt. Die Intensitäten wurden an einem lochstreifengesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer gemessen. Die Messung erfolgte nach der Fünfwert-Methode und  $2\theta-\omega$ -Scan. Für starke Reflexe wurde die Messzeit automatisch erniedrigt bzw. es wurden Schwächungsfilter vorgeschaltet. Bis zu  $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$  wurden 423 unabhängige Reflexe erhalten, davon hatten 30 eine Intensität  $< 3\sigma$ .

Genauere Gitterkonstanten wurden durch Vermessen der  $\theta$ -Werte von 22 Reflexen am Diffraktometer und anschliessender Verfeinerung mit dem Programm PARAM [14] erhalten. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise in  $F_0$ -Werte

umgerechnet und mit Gewichten versehen. Das Gewichtsschema wurde dem relativen Fehler der Messung angepasst. Ausserdem wurde eine rechnerische Absorptionskorrektur mit dem Programm ABSORB [14] angebracht, die die deutlich blättchenförmige Gestalt des vermessenen Kristalls ( $0.007 \times 0.023 \times 0.1$  jeweils in cm) berücksichtigte.

Zur Erstellung des Lochstreifens für die Steuerung des Diffraktometers sowie zur Auswertung des Ausgabelochstreifens wurden institutseigene Programme verwendet. Für die Rechnungen wurde das X-Ray Programmsystem [14] in der Version von 1972 und der Bearbeitung für die CDC 6600 benützt.

Die Atomformfaktoren wurden nach Cromer und Mann [15] parametrisiert.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

## Literatur

- 1 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 257. (siehe dort weitere Literatur).
- 2 H. Olapinski, J. Weidlein und H.D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, **64** (1974) 193.
- 3 G. Mann, Dissertation Universität Stuttgart, 1974.
- 4 A.T.T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 293.
- 5 A.G. Lee, *J. Chem. Soc.*, (1970) 476; G.B. Deacon und V.-N. Garg, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6** (1970) 717.
- 6 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, **6** (1970) 65.
- 7 R. Mattes und G. Pauleickhoff, *Spectrochim. Acta A*, **29** (1973) 1339.
- 8 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 248; H.D. Hausen und H.U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **398** (1973) 119.
- 9 H.D. Hausen und H.J. Guder, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) 243.
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Birmingham, 1969.
- 11 S. Esperas und S. Husebye, *Acta Chem. Scand. A*, **28** (1974) 1015.
- 12 P. Jennische und R. Hesse, *Acta Chem. Scand.*, **27** (1973) 3531.
- 13 H. Hagihara und S. Yamashita, *Acta Crystallogr.*, **21** (1966) 350.
- 14 J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson und S.R. Hall, *X-Ray System of Crystallographic Programs University of Maryland, Maryland, U.S.A.* 1972.
- 15 D. Cromer und G. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.