

### Preliminary communication

## DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{TlC}_5\text{Me}_5$

H. WERNER\*, H. OTTO und H.J. KRAUS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Juli 1986)

### Summary

The crystal structure of  $\text{TlC}_5\text{Me}_5$  (I), obtained from  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$ , has been determined. I crystallizes in the space group  $Pc$  ( $Z = 2$ ) with  $a$  1086(1),  $b$  1089(1),  $c$  1458(1) pm and  $\beta$  110.3(1)°; it forms a polymeric zig-zag chain structure similar to that of  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  but with much shorter Tl–Tl distances which is indicative of a higher degree of covalent bonding.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data are reported.

Vor einigen Jahren wurde von Schrock et al. [1] und unabhängig davon in unserem Laboratorium [2]  $\text{TlC}_5\text{Me}_5$  hergestellt. Wir hatten uns erhofft, dass bei Verwendung dieser Verbindung zweikernige Pentamethylcyclopentadienylpalladium(I)-Komplexe wie z.B.  $(\mu\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Pd}_2(\text{PR}'_3)_2$  erhalten werden können, deren Synthese uns auf anderem Wege nicht gelang [3,4].

$\text{TlC}_5\text{Me}_5$  (I) hat einige bemerkenswerte Eigenschaften. So ist es im Gegensatz zu  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  [5] äusserst luftempfindlich (in pulveriger Form sogar pyrophor) und in Kohlenwasserstoffen, selbst in Pentan, gut löslich.  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  löst sich dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr schlecht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von I (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigt ein scharfes Signal bei  $\delta$  2.30 ppm, das durch Tl–H-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist ( $J(\text{TlH})$  18.0 Hz). Die Äquivalenz der C–CH<sub>3</sub>-Baueinheiten des Rings spiegelt sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wider. Man findet hier (in Toluol- $d_8$  bei 0°C) zwei Signale bei  $\delta$  10.53 (d,  $J(\text{TlC})$  79.4 Hz) und 114.60 (d,  $J(\text{TlC})$  102.2 Hz), die den Methyl-C und Ring-C-Atomen zuzuordnen sind. Der Wert der chemischen Verschiebung des Signals der Ring-C-Atome liegt an der Grenze des Bereiches, der von Sergejev [6] als typisch für  $\sigma$ - bzw.  $\eta^1$ -Cyclopentadienyl-Metallverbindungen angegeben wird. Für Vertreter mit  $\pi$ - bzw.  $\eta^5$ -gebundenem Fünfring beobachtet man das entsprechende Signal im allgemeinen bei höherem Feld [6,7].

Über eine hinsichtlich der Löslichkeitseigenschaften mit I vergleichbare Verbindung, nämlich 1,2,4-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Tl, haben kürzlich Jutzi und Leffers berichtet [8]. Sie schlossen aus dem in Benzol bestimmten monomeren Charakter, dass die Bindung Ring–Metall in diesem Fall vorwiegend kovalent ist und das Molekül

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ( $^{\circ}$ ) IN I (Ti-Cp sind die mittleren Abstände der Ti- zu den Ring-C-Atomen: Cp(1) = C(1)-C(5), Cp(2) = C(11)-C(15), Cp(3) = C(21)-C(25); Ti(3') ist das nächst zu Ti(1) liegende Ti-Atom in der Kette, Ti(1') das nächst zu Ti(3) liegende Ti-Atom)

Ti(1)-Ti(2)	542.2(6)	Ti(1)-Cp(1)	299	Ti(3)-Cp(2)	306	Ti(2)-Ti(1)-Ti(3')	142.8(1)
Ti(1)-Ti(3')	541.6(6)	Ti(2)-Cp(1)	291	Ti(3)-Cp(3)	288	Ti(1)-Ti(2)-Ti(3)	148.2(1)
Ti(2)-Ti(3)	540.5(8)	Ti(2)-Cp(2)	298			Ti(2)-Ti(3)-Ti(1')	148.2(1)

ähnlich wie das Chinuclidin-Addukt von 1,2,4-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Li auch im festen Zustand eine nido-Struktur besitzt.

Für I trifft dies nicht zu. Obwohl die Verbindung im Hochvakuum sublimierbar ist und aus Pentan umkristallisiert werden kann, liegt im Kristall eine polymere Kettenstruktur vor (Fig. 1). Der Winkel Ti-Ti-Ti (Tab. 1) in den gewinkelten Ketten beträgt (im Mittel) 145 $^{\circ}$  und ist damit etwas grösser als in TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (137 $^{\circ}$ ) [9]. Die Hauptunterschiede im Aufbau der beiden Verbindungen, I und TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, bestehen darin, dass (1) der Abstand der Ketten zueinander in I wesentlich grösser als in TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ist (641 gegenüber 399 pm) und (2) deutlich kürzere Ti-Ti-Abstände (541 gegenüber 638 pm) im Fall des Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats bestehen. Der zuerst genannte Befund ist vermutlich auf den erhöhten Platzbedarf der Pentamethylcyclopentadienylringe zurückzuführen, während die Verkürzung des Ti-Ti-Abstands eine Zunahme des kovalenten und eine Abnahme des ionischen Bindungsanteils anzeigt.

Die Lagebestimmung der Kohlenstoffatome gestaltete sich schwierig, nicht zuletzt dadurch, weil sich der Einkristall während der Messung bereits zersetzte. Bei Durchführung von Differenz-Fourier-Synthesen ergeben sich eine Vielzahl von möglichen Positionen für die C-Atome, was vermuten lässt, dass die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringe im Kristall um ihren Schwerpunkt fehlgeordnet sind. Die stärksten Peaks liegen jeweils äquidistant zwischen den Thalliumatomen. Die Ti-C(Ring)-Abstände betragen im Mittel 296(±15) pm, während das Metall vom Ringmittelpunkt 271(±1) pm entfernt ist.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass trotz der unterschiedlichen Eigenschaften TiC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> (I) und TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> eine sehr ähnliche Kristallstruktur besitzen. In beiden Fällen sind die Fünfringe in den polymeren Ketten nicht parallel zueinander angeordnet, was nach theoretischen Arbeiten von Canadell und Eisenstein [10] auch verständlich ist. Durch die Abwinkelung wird eine Verringerung der abstossenden Wechselwirkungen erreicht. Die von Wade, Rudolph, Mingos und anderen [11] aufgestellten Regeln zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Polyeder-Strukturen sagen für Verbindungen des Typs (MC<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)<sub>n</sub> (M = In, Tl) ebenfalls eine gewinkelte Anordnung voraus, so dass sich gegenwärtig ein durchaus konsistentes Bild ergibt.

### Experimentelles

Die Darstellung von I erfolgte ursprünglich [2] auf sehr ähnliche Weise (ausgehend von Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und LiC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), wie von Schrock et al. [1] beschrieben. Wie sich später zeigte, empfiehlt es sich jedoch, NaC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> an Stelle von LiC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> und Toluol als Lösungsmittel zu verwenden. Man erhält nach Umkristallisation aus Pentan bei 20 $^{\circ}$  ... -78 $^{\circ}$ C honiggelbe, licht- und luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 70%. I

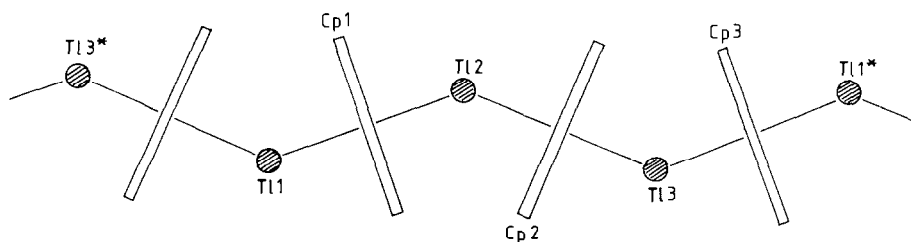
Fig. 1. Struktur von  $\text{TlC}_5\text{Me}_5$  (I) im Kristall.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON I (C(6)–C(10), C(16)–C(20) und C(26)–C(30) sind die C-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$		
Tl(1)	−0.07110	0.02250	0.75640			
Tl(2)	0.2762(5)	0.3995(5)	0.8863(5)			
Tl(3)	0.5020(5)	0.8098(5)	0.8018(5)			
C(1)	0.002(8)	0.290(8)	0.775(6)	1(2)		
C(2)	0.104(9)	0.222(9)	0.754(7)	6(2)		
C(3)	0.167(5)	0.149(5)	0.844(4)	0(1)		
C(4)	0.138(9)	0.18(1)	0.914(7)	3(3)		
C(5)	0.058(7)	0.264(7)	0.846(6)	4(2)		
C(6)	−0.071(8)	0.357(8)	0.708(6)	2(2)		
C(7)	0.117(8)	0.213(8)	0.662(6)	6(2)		
C(8)	0.34(1)	0.05(1)	0.86(1)	16(8)		
C(9)	0.19(1)	0.11(1)	0.899(9)	10(4)		
C(10)	0.03(1)	0.35(1)	0.903(9)	11(4)		
C(11)	0.50(1)	0.59(1)	0.97(1)	14(6)		
C(12)	0.50(1)	0.58(1)	0.888(9)	13(4)		
C(13)	0.44(1)	0.55(1)	0.82(1)	16(5)		
C(14)	0.310(7)	0.607(7)	0.780(5)	3(2)		
C(15)	0.21(1)	0.68(1)	0.70(1)	32(8)		
C(16)	0.62(1)	0.59(1)	1.02(1)	2(6)		
C(17)	0.63(1)	0.45(1)	0.84(1)	46(9)		
C(18)	0.43(1)	0.35(1)	0.75(1)	34(7)		
C(19)	0.23(1)	0.68(1)	0.83(1)	31(7)		
C(20)	0.09(1)	0.40(1)	1.13(1)	46(9)		
C(21)	−0.290(7)	−0.178(7)	0.700(5)	2(2)		
C(22)	−0.210(8)	−0.168(8)	0.789(6)	5(2)		
C(23)	−0.241(9)	−0.063(9)	0.849(7)	4(3)		
C(24)	−0.312(6)	0.027(6)	0.790(4)	0(1)		
C(25)	−0.34(1)	−0.06(1)	0.722(9)	9(4)		
C(26)	−0.30(1)	−0.28(1)	0.640(9)	5(3)		
C(27)	−0.12(1)	−0.24(1)	0.77(1)	14(5)		
C(28)	0.54(1)	0.87(1)	0.94(1)	4(5)		
C(29)	−0.39(1)	0.13(1)	0.75(1)	13(5)		
C(30)	0.64(1)	1.01(1)	0.54(1)	29(9)		
	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Tl(1)	2.6(2)	7.3(3)	7.0(3)	−1.8(3)	3.2(2)	−0.9(3)
Tl(2)	4.0(2)	6.8(3)	7.3(3)	−3.2(3)	1.7(2)	0.0(3)
Tl(3)	3.7(2)	6.4(3)	9.2(3)	0.8(3)	5.5(2)	0.7(3)

kann auch durch Hochvakuumsublimation (140–150°C,  $10^{-2}$  Torr) gereinigt werden, doch treten dabei wegen der Empfindlichkeit der Verbindung erhebliche Ausbeuteverluste auf. (Gef.: C, 34.74; H, 4.27; Tl, 59.38.  $C_{10}H_{15}Tl$  ber.: C, 35.37; H, 4.45; Tl, 60.18%). MS (70eV):  $m/e$  340 (26%;  $M^+$ ), 270 (90;  $C_{10}Me_{10}^+$ ), 205 (100;  $Tl^+$ ).

**Röntgenstrukturanalyse.** Einkristalle aus Pentan. Zellparameter: monoklin,  $a$  1086(1),  $b$  1089(1),  $c$  1458(1) pm,  $\beta$  110.3(1)°,  $V$   $1602 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>. Raumgruppe  $Pc$  ( $Z = 2$ ),  $\rho$ (ber.) 2.11 g/cm<sup>3</sup>. Datensammlung und Strukturlösung mit einem Kristall der Grösse  $0.3 \times 0.4 \times 0.4$  mm; 2086 unabhängige Reflexe ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm), davon 1090 als beobachtet klassifiziert ( $I_0 \geq 1.96\sigma(I_0)$ ). Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$  151.7 cm<sup>-1</sup>); wegen Zersetzung während der Messung zusätzlich Zerfallskorrektur (Scalierung nach Check-Reflexen). Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Mulan 80), mögliche Positionen der Kohlenstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (nur Thalliumatome anisotrop) nach Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen  $R = 0.241$  und  $R_w = 0.145$  ( $1/w = \sigma F_0^2 + (0.007F_0)^2$ ) für 2086 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 1.00\sigma(F_0)$ ). Für Angabe der Atomparameter siehe Tab. 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52053, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch grosszügige Sachspenden der Firmen DEGUSSA AG, Hanau, und HM-Leasing, Heidelberg, unterstützt. Herrn Prof. Dr. U. Schubert danken wir für wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. W. Buchner für das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und Frau G. Paul sowie Herrn Dipl. Chem. J. Wolf für tatkräftige experimentelle Mitarbeit.

## Literatur

- 1 G.A. Rupprecht, L.W. Messerle, J.D. Fellmann und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6236.
- 2 H.-J. Kraus, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 3 H.-J. Kraus und H. Werner, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 866.
- 4 H. Werner, G.T. Crisp, P.W. Jolly, H.-J. Kraus und C. Krüger, *Organometallics*, 2 (1983) 1369.
- 5 E.O. Fischer und H.P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 639.
- 6 N.M. Sergeev, *Progr. NMR Spectr.*, 9 (1973) 71.
- 7 F.H. Köhler und G.E. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 391.
- 8 P. Jutzi und W. Leffers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1736.
- 9 E. Frasson, F. Menegus und C. Panattoni, *Nature*, 199 (1963) 1087; J.F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier und D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.*, 8 (1975) 386.
- 10 E. Canadell und O. Eisenstein, *Organometallics*, 3 (1984) 759.
- 11 K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1971) 792; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446; D.M.P. Mingos, *Nature*, 236 (1972) 99; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 706; R.N. Grimes, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 239 (1974) 180; R.E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 67.