

## Polysulfonylamine

### XXIX \*. Synthese von Organothallium(III)-dimesylamiden sowie Röntgenstrukturanalysen von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ und $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Armand Blaschette \*, Peter G. Jones \*, Axel Michalides und Martina Näveke

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30,  
 W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. März 1991)

#### Abstract

The compounds  $\text{R}_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (**2**),  $\text{Me}$  (**3**),  $\text{Ph}$  (**4**)) were prepared by metathesis of  $\text{R}_2\text{TlCl}$  with  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ . The reaction of  $\text{PhTl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  with  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  afforded  $\text{PhTl}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (**5**). Further, the (1/1) addition compounds of **2** with  $\text{H}_2\text{O}$  (**2a**), **3** with 18-crown-6, **4** with DMF, and **5** with pyridine were isolated and characterized. **2** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with  $a = 1026.4(4)$ ,  $b = 1118.0(3)$ ,  $c = 1798.3(7)$  pm,  $\beta = 102.67(3)^\circ$ ,  $U = 2.0133(12)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The thallium atoms are linked by two (NSO) bridges originating from different  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$  ligands to form eight-membered  $[\text{TlNSO}]_2$  rings (Tl–N 260.9(3) pm, Tl–O 281.3(3) pm, C–Tl–C 175.9(2)<sup>o</sup>). The  $\text{MeSO}_2$  groups exocyclic to the eight-membered rings act as (SO) bridges between nitrogen and thallium atoms of neighbouring rings (Tl–O 279.9(3) pm). Thus, layers consisting of centrosymmetric eight-membered  $[\text{TlNSO}]_2$  rings and centrosymmetric twenty-membered  $[\text{TlNSOTlOSNSO}]_2$  rings are formed. The coordination polyhedron of the thallium atoms is a moderately distorted trigonal bipyramid with the two carbon atoms as apices. This structure is compared with the known crystal structure of the corresponding indium compound. The hydrate **2a** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $a = 742.7(2)$ ,  $b = 1003.8(2)$ ,  $c = 1446.5(3)$  pm,  $\alpha = 92.33(2)$ ,  $\beta = 97.98(2)$ ,  $\gamma = 92.40(2)^\circ$ ,  $U = 1.0659(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Its structure consists of polymeric strands, in which  $[\text{R}_2\text{Tl}(\text{OH}_2)]$  units are connected by (NSO<sup>1</sup>) bridges (Tl–N 272.3(3), Tl–O<sup>1</sup> 277.5(2), Tl–OH<sub>2</sub> 251.2(2) pm, C–Tl–C 172.3(1)<sup>o</sup>). Additionally, at each thallium atom a four-membered  $[\text{TlNSO}^2]$  chelate ring is formed through a weaker interaction with the oxygen atom O<sup>2</sup> geminal to the bridging oxygen O<sup>1</sup> (Tl $\cdots$ O<sup>2</sup> 288.1(3) pm). The thallium atoms in **2a** display irregular (C<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) hexacoordination.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $\text{R}_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (**2**),  $\text{Me}$  (**3**),  $\text{Ph}$  (**4**)) wurden durch Metathese von  $\text{R}_2\text{TlCl}$  mit  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  hergestellt.  $\text{PhTl}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (**5**) entstand durch Reaktion von

\* XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

PhTl(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>. Ferner wurden die (1/1)-Addukte von **2** mit H<sub>2</sub>O (**2a**), von **3** mit 18-Krone-6, von **4** mit DMF und von **5** mit Pyridin isoliert und charakterisiert. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 1026.4(4)$ ,  $b = 1118.0(3)$ ,  $c = 1798.3(7)$  pm,  $\beta = 102.67(3)^\circ$ ,  $U = 2.0133(12)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Die Thalliumatome sind über zwei aus verschiedenen (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>-Liganden stammende (NSO)-Brücken zu achtegliedrigen [TINSO]<sub>2</sub>-Ringen verknüpft (Tl–N 260.9(3) pm, Tl–O 281.3(3) pm, C–Tl–C 175.9(2)°). Die bezüglich der Achtringe exocyclischen MeSO<sub>2</sub>-Gruppen bilden (SO)-Brücken zwischen Stickstoff- und Thalliumatomen benachbarter Achtringe (Tl–O 279.9(3) pm). Auf diese Weise entstehen Schichten aus zentrosymmetrischen [TINSO]<sub>2</sub>-Achtringen und zentrosymmetrischen [TINSOTIOSNSO]<sub>2</sub>-Zwanzigringen. Das Koordinationspolyeder der Thalliumatome ist eine mäßig verzerrte trigonale Bipyramide mit den zwei Kohlenstoffatomen in axialer Position. Die Struktur von **2** wird mit der bekannten Kristallstruktur der analogen Indium-Verbindung verglichen. Das Hydrat **2a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a = 742.7(2)$ ,  $b = 1003.8(2)$ ,  $c = 1446.5(3)$  pm,  $\alpha = 92.33(2)$ ,  $\beta = 97.98(2)$ ,  $\gamma = 92.40(2)^\circ$ ,  $U = 1.0659(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Seine Struktur besteht aus polymeren Strängen, in denen [R<sub>2</sub>Tl(OH<sub>2</sub>)]-Einheiten über (NSO<sup>1</sup>)-Gruppen verbrückt sind (Tl–N 272.3(3), Tl–O<sup>1</sup> 277.5(2), Tl–OH<sub>2</sub> 251.2(2) pm, C–Tl–C 172.3(1)°). Außerdem wird an jedem Thalliumatom ein viergliedriger [TINSO<sup>2</sup>]-Chelatring über eine schwächere Wechselwirkung mit dem zu O<sup>1</sup> geminalen Sauerstoffatom O<sup>2</sup> ausgebildet (Tl···O<sup>2</sup> 288.1(3) pm). Insgesamt erreichen die Thalliumatome in **2a** eine unregelmäßige Hexakoordination des Typs (C<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>).

## Einleitung

In einer früheren Mitteilung [2] beschrieben wir die Synthese der Diorganoindium(III)-amide Me<sub>2</sub>InN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> und (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>InN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (**1**) sowie die Festkörperstruktur von **1**. Im Gegensatz zu den einfachen Diorganoindium(III)-amiden R<sup>1</sup><sub>2</sub>InNR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (R = Alkyl, Aryl, H), in deren Kristallstrukturen generell dimere Moleküle mit einem planaren [InN]<sub>2</sub>-Vierring und tetrakoordinierten Indiumatomen vorliegen (siehe Literaturzitate in Ref. 2), besteht die Kristallpackung von **1** infolge des mehrzähligen Charakters des Dimesylamid-Liganden aus Dimeren, die einen achtegliedrigen [InNSO]<sub>2</sub>-Ring und zwei viergliedrige [InNSO]-Chelatringe sowie pentakoordinierte Indiumatome aufweisen. Die Achtringe der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** besitzen eine sehr unregelmäßige Konformation.

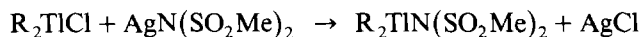
Unseres Wissens ist noch keine Festkörperstruktur eines einfachen Diorganothallium(III)-amids R<sup>1</sup><sub>2</sub>TlNR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (R = Alkyl, Aryl, H) bekannt, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit den entsprechenden Indium-Verbindungen vorläufig ausgeschlossen ist. Wir haben jetzt, in Fortführung unserer Untersuchungen über die koordinationschemischen Eigenschaften von Disulfonylamid-Anionen, die zu **1** elementhomologe Thallium-Verbindung (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TlN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (**2**) und andere Organothallium(III)-dimesylamide hergestellt und die Kristallstruktur von **2** bestimmt. Damit kann erstmalig die Festkörperstruktur eines Diorganoindium(III)-amids mit der des analogen Diorganothallium(III)-amids verglichen werden.

Bei der versehentlichen Verwendung unzureichend getrockneter Solventien für die Kristallisation von **2** entstanden Einkristalle des Monohydrats (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TlN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**2a**), dessen Struktur ebenfalls bestimmt wurde. Auch die Indium-Verbindung **1** ist stark hygroskopisch, doch gelang es in diesem Falle trotz vielfältiger Versuche nicht, ein definiertes Hydrat zu isolieren.

## Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

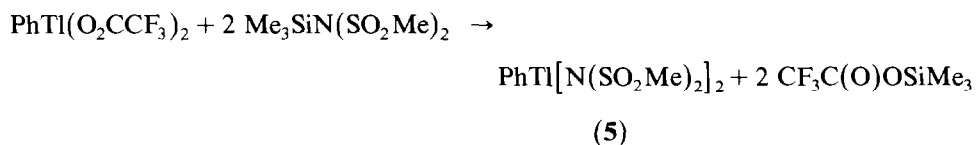
Bis(trimethylsilylmethyl)- (**2**), Dimethyl- (**3**) und Diphenylthallium-dimesylamid (**4**) wurden aus den entsprechenden Diorganothalliumchloriden durch Silbersalz-

Metathese in Acetonitril (bei **2**), Wasser (bei **3**) bzw. DMF/Acetonitril (bei **4**) erhalten:



(R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> (**2**); Me (**3**); Ph (**4**))

Phenylthallium-bis(dimesylamid) (**5**) entstand aus Phenylthallium-bis(trifluoracetat) und Trimethylsilyl-dimesylamin in Benzol, in Analogie zur bekannten Darstellung von Phenylthalliumdichlorid aus Phenylthalliumdiacetat und Chlortrimethylsilan [3]:



Die Identität der als farblose Festkörper anfallenden Amide **2–5** wurde durch Elementaranalysen, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gesichert (vgl. Experimentelles). Sie lösen sich gut in stark polaren, mäßig bis schlecht in weniger polaren organischen Solventien. Aus koordinierenden Lösemitteln kristallisieren sie in der Regel als stabile Solvate, deren Solvensmoleküle thermisch nur schwierig zu entfernen sind. Näher charakterisiert wurden die (1/1)-Addukte von **4** mit Dimethylformamid, von **5** mit Pyridin sowie das oben erwähnte Monohydrat (**2a**) von **2**. Bei Versuchen, das Diamid **5** aus Aceton, Nitromethan, DMF oder Ethanol in der Wärme umzukristallisieren, wird Dismutation unter Bildung des Monoamids **4** beobachtet (<sup>1</sup>H-NMR-Evidenz).

Aus Dimethylthallium-dimesylamid (**3**) und 18-Krone-6 entsteht ein (1/1)-Addukt, dem vermutlich eine ähnliche Struktur zukommt wie den bekannten und röntgenstrukturanalytisch untersuchten Komplexen von Kronenethern des Typs 18-Krone-6 mit Dimethylthallium-picrat [4,5] bzw. -perchlorat [6,7]. Aus Diphenylthallium-dimesylamid (**4**) und 18-Krone-6 konnte ein entsprechendes Addukt nicht erhalten werden.

### Festkörperstruktur von (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TlN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (**2**)

#### Kristalldaten

C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Tl, *M* = 551.0, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 1026.4(4), *b* = 1118.0(3), *c* = 1798.3(7) pm, β = 102.67(3)°, *U* = 2.0133(12) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D*<sub>x</sub> = 1.818 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1072, λ(Mo-K<sub>α</sub>) = 71.069 pm, μ = 8.43 mm<sup>-1</sup>, *T* = -95°C.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 zusammengestellt. Figur 1 zeigt die Koordination des Thalliumatoms.

Ähnlich wie in der Struktur der analogen Indium-Verbindung **1** (siehe Einleitung) treten in **2** ebenfalls cyclisch-dimere Strukturelemente mit einem achtgliedrigen [TlNSO]<sub>2</sub>-Ringerüst auf. Im Unterschied zu **1** koordinieren die beiden verbleibenden, bezüglich des Achtringes exocyclischen Mesylgruppen jedoch nicht intramolekular unter Ausbildung von zwei viergliedrigen [TlNSO]-Chelatringen, sondern intermolekular, indem sie benachbarte Achtringe über N(SO)Tl-Brücken miteinander verknüpfen (Fig. 2). Jedes Dimesylamid-Anion wirkt somit als dreizähliger (N, α-O,

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2$ ) von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Tl	6120.2(1)	6220.0(1)	1230.6(1)	204(1)
N(1)	6972(3)	4018(3)	1407(2)	243(11)
S(1)	8299(1)	3765.7(8)	2036.7(5)	243(3)
O(11)	8169(3)	2739(3)	2508(2)	353(11)
O(12)	8625(4)	4886(3)	2426(2)	430(12)
C(11)	9562(5)	3438(5)	1549(3)	427(17)
S(2)	6174(1)	2969.6(8)	887.1(6)	253(3)
O(21)	7047(3)	2154(3)	626(2)	367(11)
O(22)	5197(4)	3581(3)	310(2)	410(11)
C(21)	5304(5)	2163(4)	1460(2)	323(15)
C(1)	7828(4)	6764(3)	833(3)	292(14)
Si(1)	7996(1)	8403.2(9)	652.6(7)	241(3)
C(2)	6374(5)	9174(3)	572(3)	307(14)
C(3)	9233(5)	9101(5)	1456(3)	459(18)
C(4)	8607(7)	8562(5)	-249(3)	517(21)
C(5)	4455(5)	5756(4)	1699(3)	404(17)
Si(2)	2859(1)	6614(1)	1473.4(6)	269(4)
C(6)	3140(5)	8227(4)	1288(3)	384(16)
C(7)	2076(6)	6456(5)	2318(3)	523(20)
C(8)	1720(6)	5923(5)	632(3)	500(19)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

$\omega$ -O)-Ligand zwischen drei Thalliumatomen. Auf diese Weise entstehen polymere Schichten aus kondensierten zentrosymmetrischen  $[\text{TINSO}]_2$ -Achtringen und ebenfalls zentrosymmetrischen  $[\text{TINSOTIOSNSO}]_2$ -Zwanzigringen. Die Schichten verlaufen parallel zu  $[101]$  (siehe Kristallpackung, Fig. 3). Wie in **1** erreichen die Metallatome in **2** eine Pentakoordination des Typs ( $\text{C}_2\text{NO}_2$ ). Zentrosymmetrische  $[\text{TIOSO}]_2$ -Achtringe, die den  $[\text{TINSO}]_2$ -Ringern in **2** ähneln, wurden in der Molekülstruktur von  $[\text{Tl}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]_2$  gefunden, wo die Thalliumatome eine Hexakoordination des Typs ( $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) aufweisen [8].

Die  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Liganden der zu einer Schicht von **2** gehörenden Thalliumatome sind zu beiden Seiten der Schicht und mit der C–Tl–C-Achse ungefähr senkrecht zur Schichtebene angeordnet (Winkel C–Tl–C 175.9, C–Tl–N 91.8, C–Tl–O 90.7 und 84.2°). Dabei sind sie konformativ so orientiert, daß die sperrigen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen sich oberhalb bzw. unterhalb der Zwanzigringe befinden (zwei  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen auf jeder Seite eines Zwanzigringes).

Es erscheint plausibel, daß die Ausbildung einer analogen Schichtstruktur in der Indium-Verbindung **1** durch die sterischen Ansprüche der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen verhindert wird. Zum einen würde ein entsprechender Zwanzigring mit vier Indium- statt vier Thalliumatomen als Ringgliedern wegen der kürzeren In–N- und In–O-Bindungsabstände einen deutlich kleineren "Durchmesser" aufweisen und folglich weniger Raum für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen zur Verfügung stellen als der Zwanzigring in **2**. Man vergleiche In–N 232–235 pm und In–O 230–239 pm in den Achtringen von **1** mit Tl–N 261 pm und Tl–O 281 pm im Achtring von **2**. Zum anderen ermöglicht die Orientierung des praktisch linearen (CTIC)-Fragments senkrecht zur Schichtebene eine sterisch optimale Anordnung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen beidseitig der

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (für Si–C und C–Si–C nur Bereiche angegeben) <sup>a</sup>

Tl–C(1)	212.2(5)	S(1)–O(11)	145.0(3)
Tl–C(5)	212.9(6)	S(1)–O(12)	143.9(3)
Tl–N(1)	260.9(3)	S(2)–O(21)	142.8(4)
Tl–O(11 <i>i</i> )	279.9(3)	S(2)–O(22)	144.7(3)
Tl–O(22 <i>ii</i> )	281.3(3)	S(1)–C(11)	175.6(6)
N(1)–S(1)	159.4(3)	S(2)–C(21)	175.5(5)
N(1)–S(2)	160.6(3)	Si–C	185.2(5)–187.6(4)
C(1)–Tl–C(5)	175.9(2)	S(1)–N(1)–S(2)	122.1(2)
O(11 <i>i</i> )–Tl–O(22 <i>ii</i> )	137.2(1)	N(1)–S(1)–O(11)	112.4(2)
N(1)–Tl–O(11 <i>i</i> )	117.0(1)	N(1)–S(1)–O(12)	105.3(2)
N(1)–Tl–O(22 <i>ii</i> )	105.7(1)	N(1)–S(2)–O(21)	112.4(2)
C(1)–Tl–N(1)	91.8(1)	N(1)–S(2)–O(22)	104.9(2)
C(1)–Tl–O(11 <i>i</i> )	90.7(1)	N(1)–S(1)–C(11)	107.0(2)
C(1)–Tl–O(22 <i>ii</i> )	84.2(1)	N(1)–S(2)–C(21)	107.1(2)
C(5)–Tl–N(1)	89.9(2)	O(11)–S(1)–C(11)	107.4(2)
C(5)–Tl–O(11 <i>i</i> )	85.2(2)	O(12)–S(1)–C(11)	107.8(2)
C(5)–Tl–O(22 <i>ii</i> )	98.9(2)	O(21)–S(2)–C(21)	107.6(2)
Tl–N(1)–S(1)	117.7(2)	O(22)–S(2)–C(21)	107.6(2)
Tl–N(1)–S(2)	120.2(2)	O(11)–S(1)–O(12)	116.5(2)
Tl( <i>iii</i> )–O(11)–S(1)	155.9(2)	O(21)–S(2)–O(22)	116.8(2)
Tl( <i>ii</i> )–O(22)–S(2)	148.4(2)	Tl–C(1)–Si(1)	116.9(2)
		Tl–C(5)–Si(2)	122.1(3)
		C–Si–C	106.7(3)–111.9(2)

<sup>a</sup> Symmetrieeoperatoren: (*i*)  $1.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; (*ii*)  $1 - x, 1 - y, -z$ ; (*iii*)  $1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ .

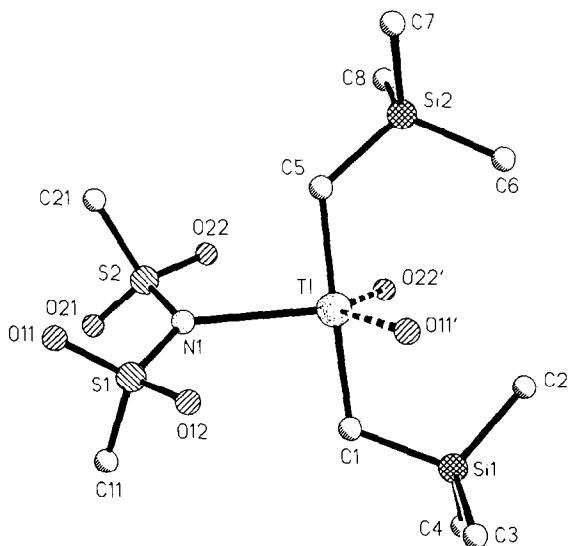


Fig. 1. Koordination des Thalliumatoms in der Kristallstruktur von Verbindung 2. Die asymmetrische Einheit (ohne H-Atome) ist mit vollen Bindungen, die Koordination mit den symmetriegerierten Atomen O(22') und O(11') mit gebrochenen Bindungen dargestellt.

Zwanzigringe. Diese Voraussetzung wäre in einer analogen Schichtstruktur für **1** mit den tatsächlich beobachteten C–In–C-Winkeln von  $135\text{--}150^\circ$  nicht gegeben. Eine eventuelle Anpassung der C–In–C-Winkel durch Spreizung auf  $175\text{--}180^\circ$  ist angesichts bekannter Strukturdaten für Verbindungen des Typs  $R_2\text{InX}$  nicht zu erwarten. Der größte bislang registrierte C–In–C-Winkel scheint mit  $167^\circ$  in der polymeren Struktur von  $\text{Me}_2\text{InCl}$  mit hexakoordiniertem Indium aufzutreten [9]. Hingegen sind C–Tl–C-Winkel  $> 170^\circ$  in zahlreichen  $R_2\text{TlX}$ -Strukturen belegt, wobei die Thalliumatome meistens Koordinationszahlen  $> 4$  besitzen (z.B. [4–7,10–15]). C–Tl–C-Winkel  $< 160^\circ$  sind verhältnismäßig selten [16–20].

Die zentrosymmetrischen Achtringe in **2** weisen eine Sesselkonformation mit folgenden Torsionswinkeln auf: O(22')–Tl–N(1)–S(2)  $-29.4$ ; Tl–N(1)–S(2)–O(22)  $9.5$ ; N(1)–S(2)–O(22)–Tl'  $136.9$ ; S(2)–O(22)–Tl'–N(1')  $-156.9^\circ$ . Die mittlere Abweichung aus der besten Ebene beträgt  $4.3\text{ pm}$  für die Atome Tl, N(1), S(2) und O(22); die Atome Tl, O(22), Tl' und O(22') sind kristallographisch koplanar.

Die Koordinationsfigur an den pentakoordinierten Thalliumatomen ist eine mäßig verzerrte trigonale Bipyramide (Fig. 1 und Tabelle 2). Die axialen Positionen werden von den beiden Kohlenstoff-, die äquatorialen von zwei Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom besetzt. Die Auslenkung des Tl-Atoms aus der  $\text{O}_2\text{N}$ -Ebene beträgt  $6.2\text{ pm}$  (Summe der Winkel O–Tl–O und N–Tl–O  $359.9^\circ$ ). Die Tl–C-Abstände liegen mit  $212\text{--}213\text{ pm}$  im Erwartungsbereich für lineare (CTIC)-Gruppen [4–7,10–15]. Auch der Tl–N-Abstand von  $261\text{ pm}$  ähnelt den Werten in bekannten Strukturen (z.B. Tl–N-Bereich  $255\text{--}266\text{ pm}$  in Ref. 11,12,19,20a). Hingegen sind die beiden Tl–O-Abstände mit ca  $280\text{ pm}$  verhältnismäßig groß. Zum Vergleich sei auf Tl–O-Abstände im Bereich  $246\text{--}267\text{ pm}$  in Strukturen des Typs  $R_2\text{TlL}$  mit penta- bzw. hexakoordiniertem Thallium und HL = Essigsäure [13b], Salicylaldehyd [21], Tryptophan [20a] bzw. Phenylalanin [20b] sowie auf die kurzen Tl–O-Abstände von  $236\text{--}237\text{ pm}$  in  $[\text{Me}_2\text{Tl}(\mu\text{-OPh})_2]$  [22] hingewiesen. Ähnlich lange Tl–O-Abstände

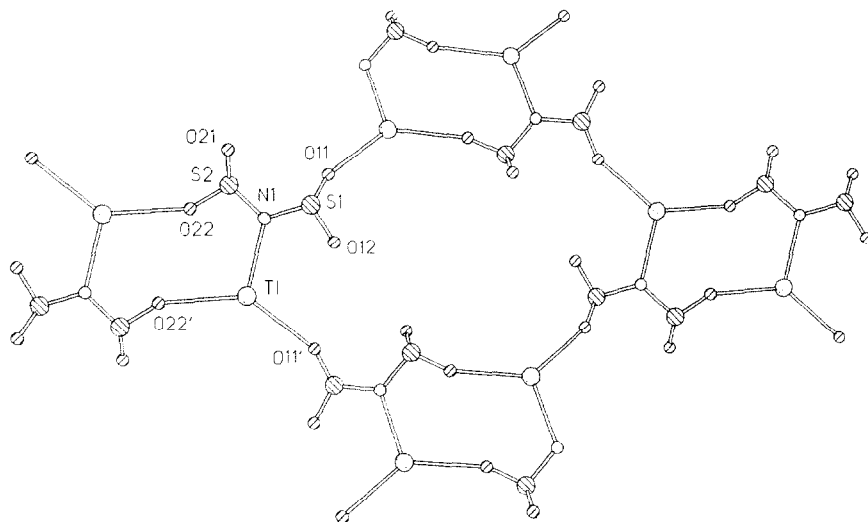


Fig. 2. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von Verbindung **2** (ohne Si-, C- und H-Atome). Vier achtgliedrige Ringe und ein zwanzigliedriger Ring sind dargestellt.

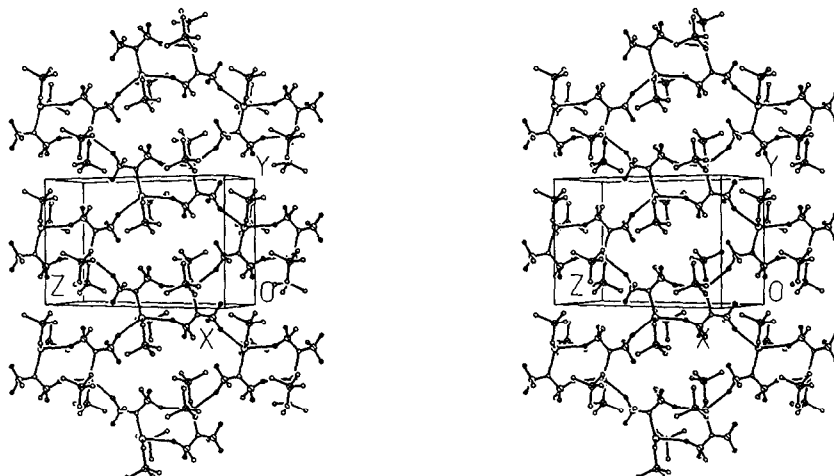


Fig. 3. Stereographisches Packungsbild einer Schicht der Verbindung **2** (ohne H-Atome).

wie in **2** werden beispielsweise in den Strukturen von  $[\text{Tl}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]_2$  [8],  $\text{Me}_2\text{TlOCN}$  [13a],  $\text{Me}_2\text{Tl}(\text{phen})\text{ClO}_4$  [23], einiger Komplexe von  $\text{Me}_2\text{TlNO}_3$  mit *N*-Heterocyclen [12] sowie teilweise in Komplexen des Typs  $[\text{Me}_2\text{TlL}]\text{X}$  (*L* = Kronenether) [4–7] beobachtet.

Die Stickstoffatome gehören als Brückenköpfe je einem Achtring und zwei Zwanzigringen an (Fig. 2) und sind nahezu ideal trigonal-planar koordiniert. Die Winkelsumme am N-Atom beträgt  $360.0^\circ$ , seine Auslenkung aus der  $\text{TlS}_2$ -Ebene  $0.4$  pm. Alle Bindungslängen und -winkel des  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Liganden, einschließlich der konformationsbedingt unterschiedlichen N–S–O-Winkel [ $105\text{--}106^\circ$  ( $2 \times$ ) und  $112\text{--}113^\circ$  ( $2 \times$ )], sind praktisch identisch mit den entsprechenden Parametern des isolierten Anions in den ionischen Verbindungen  $[\text{4,4'-bipyH}_2^{2+}][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  und  $[\text{2,2'-bipyH}^+][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  [24]. Allenfalls scheinen die S–O-Abstände der zum Thallium koordinierenden Sauerstoffatome geringfügig länger als die der nicht koordinierenden Sauerstoffatome zu sein (Tabelle 2). Anders als in **1**, wo die Ausbildung der viergliedrigen  $[\text{InNSO}]$ -Chelatringe signifikante Deformationen des Liganden hervorruft [2], paßt dieser sich also weitgehend zwanglos in die polymere Schichtstruktur von **2** ein.

### Festkörperstruktur von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2a**)

#### Kristalldaten

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{S}_2\text{Si}_2\text{Tl}$ ,  $M = 569.0$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 742.7(2)$ ,  $b = 1003.8(2)$ ,  $c = 1446.5(3)$  pm,  $\alpha = 92.33(2)$ ,  $\beta = 97.98(2)$ ,  $\gamma = 92.40(2)^\circ$ ,  $U = 1.0659(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.773$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 556$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 71.069$  pm,  $\mu = 7.97$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -95^\circ\text{C}$ .

Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4. Figur 4 zeigt die Koordination am Thalliumatom.

Die Konstitution von **2a** im Kristall leitet sich aus der Schichtstruktur von **2** (Fig. 2) in der Weise her, daß man sich alle Thallium–Sauerstoff-Bindungen des Typs  $\text{Tl-O}(22)$  durch  $(\text{Tl-OH}_2)$ -Wechselwirkungen ersetzt denkt. Dadurch wird jeder

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2$ ) von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a$
Tl	1887.5(1)	4081.5(1)	2187.4(1)	173(1)
S(1)	6412(1)	4379.5(7)	1899.4(5)	196(2)
S(2)	5324(1)	2105.0(7)	753.9(5)	212(2)
Si(1)	3162(1)	2457(1)	4194.6(6)	263(3)
Si(2)	1627(1)	7498(1)	2316.3(6)	253(2)
O(1)	5622(3)	5057(2)	2640(2)	265(7)
O(2)	8151(3)	3796(2)	2172(2)	267(7)
O(3)	3607(3)	1556(2)	261(2)	337(7)
O(4)	6677(3)	2482(2)	173(2)	289(7)
N	4853(3)	3321(2)	1420(2)	209(7)
C(1)	6727(4)	5554(3)	1057(2)	284(9)
C(2)	6251(5)	871(3)	1478(3)	357(11)
C(3)	1942(4)	2326(3)	2971(2)	235(8)
C(4)	2313(6)	1023(4)	4812(3)	434(13)
C(5)	5660(5)	2357(4)	4188(3)	401(12)
C(6)	2621(6)	4047(4)	4769(3)	422(13)
C(7)	1665(4)	5959(3)	1550(2)	198(8)
C(8)	3986(5)	8037(4)	2837(3)	385(11)
C(9)	625(6)	8842(3)	1584(3)	410(12)
C(10)	209(7)	7209(5)	3272(3)	486(14)
O(5)	576(3)	2917(3)	658(2)	333(7)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Achtring an zwei Stellen (bzw. jeder Zwanzigring an vier Stellen) aufgebrochen. Es resultieren linearpolymere Stränge, in denen  $[\text{R}_2\text{Tl}(\text{OH}_2)]$ -Einheiten über  $[\text{N}-\text{S}(1)-\text{O}(2)]$ -Brücken miteinander verknüpft sind (Fig. 4). Außerdem geht das zum verbrückenden Sauerstoffatom geminal angeordnete O(1)-Atom eine schwache  $[\text{O}(1) \cdots \text{Tl}]$ -Wechselwirkung (288 pm) unter Ausbildung eines viergliedrigen  $[\text{TlNSO}]$ -Chelatringes ein. Insgesamt erreicht das Thallium eine unregelmäßige Hexakoordination des Typs  $(\text{C}_2\text{NO}_3)$  (Fig. 4 und Tabelle 4). Die Stränge sind in der Kristallpackung parallel zur *a*-Achse angeordnet (Fig. 5). Ein ähnliches Koordinationsverhalten des Dimesylamid-Anions als (N,O)-verbrückender Ligand haben wir auch in der linearpolymeren Struktur von  $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  gefunden [25]. Hingegen fungiert es in der analogen Zinn-Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  als zweizählig-verbrückender ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-Ligand [26].

Der C–Tl–C-Winkel in **2a** ist geringfügig kleiner als der in **2**. Der Tl–OS-Abstand ähnelt den entsprechenden Abständen in **2**; hingegen ist der Tl–N-Abstand mit 272 pm deutlich größer als in der wasserfreien Verbindung (261 pm). Bemerkenswert ist der relativ kurze (Tl–OH<sub>2</sub>)-Abstand von 251 pm; zum Vergleich sei auf die Struktur von  $[\text{Me}_2\text{Tl}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridyl) hingewiesen, wo der (Tl–OH<sub>2</sub>)-Abstand 293 pm beträgt [12]. Die trigonal-planare Geometrie des Stickstoffatoms in **2a** ist mit zwei sehr unterschiedlichen Tl–N–S-Winkeln stärker verzerrt als die in **2**. Die Winkelsumme an N ergibt sich zu 359,6°, die Auslenkung des N-Atoms aus der TlS<sub>2</sub>-Ebene beträgt 5,7 pm. Die sich entsprechenden Gerüstparameter der Anionen in **2a** und in **2** (siehe oben) weisen kaum Unterschiede auf.



Tabelle 4

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (für Si–C und C–Si–C nur Bereiche angegeben)<sup>a</sup>

Tl–C(3)	213.3(3)	S(1)–O(1)	145.1(2)
Tl–C(7)	213.3(3)	S(1)–O(2)	145.2(2)
Tl–N	272.3(3)	S(2)–O(3)	144.8(2)
Tl–O(5)	251.2(2)	S(2)–O(4)	144.5(3)
Tl–O(2 <i>i</i> )	277.5(2)	S(1)–C(1)	176.2(4)
Tl–O(1)	288.1(3)	S(2)–C(2)	175.5(4)
N–S(1)	160.2(2)	Si–C	185.4(4)–187.5(5)
N–S(2)	160.5(3)		
C(3)–Tl–C(7)	172.3(1)	S(1)–N–S(2)	120.8(2)
O(1)–Tl–O(2 <i>i</i> )	161.4(1)	N–S(1)–O(1)	104.9(1)
O(5)–Tl–O(2 <i>i</i> )	72.8(1)	N–S(1)–O(2)	113.6(1)
O(1)–Tl–O(5)	124.1(1)	N–S(2)–O(3)	106.6(1)
N–Tl–O(2 <i>i</i> )	147.4(1)	N–S(2)–O(4)	112.7(1)
N–Tl–O(5)	75.7(1)	N–S(1)–C(1)	106.6(1)
N–Tl–O(1)	51.1(1)	N–S(2)–C(2)	107.3(2)
C(3)–Tl–N	90.4(1)	O(1)–S(1)–C(1)	107.6(2)
C(3)–Tl–O(5)	95.3(1)	O(2)–S(1)–C(1)	107.5(1)
C(3)–Tl–O(2 <i>i</i> )	84.1(1)	O(3)–S(2)–C(2)	107.2(2)
C(3)–Tl–O(1)	100.4(1)	O(4)–S(2)–C(2)	107.0(2)
C(7)–Tl–N	96.4(1)	O(1)–S(1)–O(2)	116.2(1)
C(7)–Tl–O(5)	89.8(1)	O(3)–S(2)–O(4)	115.6(1)
C(7)–Tl–O(2 <i>i</i> )	92.0(1)	Tl–C(3)–Si(1)	117.6(1)
C(7)–Tl–O(1)	81.3(1)	Tl–C(7)–Si(2)	118.5(1)
Tl–N–S(1)	102.5(1)	C–Si–C	107.0(2)–111.3(2)
Tl–N–S(2)	136.3(1)		
Tl–O(1)–S(1)	100.1(1)		
Tl( <i>i</i> )–O(2)–S(1)	145.5(1)		

<sup>a</sup> Symmetrieoperator: (*i*)  $-1 + x, y, z$ .

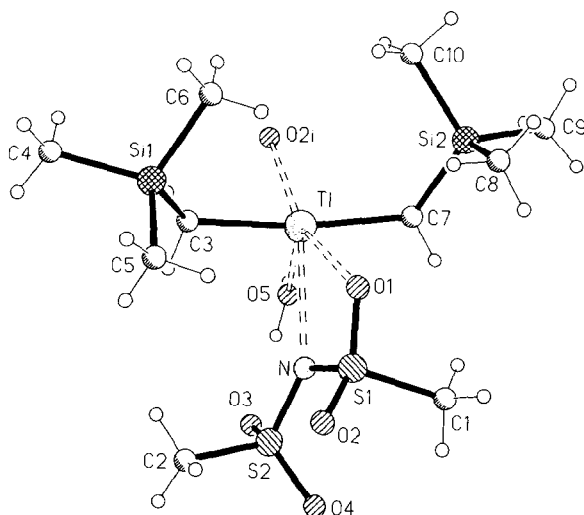


Fig. 4. Koordination des Thalliumatoms in der Kristallstruktur von Verbindung **2a**. Die längeren Kontakte sind als gebrochene Bindungen dargestellt. O(2*i*) ist ein symmetriegeneriertes Atom.

## Experimentelles

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen: Bruker AC-200 ( $^1\text{H}$ : 200.13,  $^{13}\text{C}$ : 50.32 MHz); Perkin-Elmer R 24 B ( $^1\text{H}$ : 60 MHz). Die Halbwertsbreiten der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale (außer für Me-S) lagen im Bereich 30–60 Hz. Eine eindeutige Zuordnung war deshalb nicht immer möglich. Die Kopplungen mit  $^{203}\text{Tl}$  und  $^{205}\text{Tl}$  konnten nicht einzeln aufgelöst werden. Schmelzpunkte: Bestimmungsgerät Büchi-530. Elementaranalysen: C, H, N, S mit einem analytischen Gaschromatographen der Firma Carlo Erba; Si gravimetrisch als  $\text{SiO}_2$ . Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in kommerziellen Glove-Bags gehandhabt. Die Reaktionen wurden in konventionellen Glasapparaturen unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff sowie in wasserfreien Lösemitteln durchgeführt [2] (Ausnahme: Darstellung von **3**); Umsetzungen mit  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  erfolgten außerdem unter Lichtausschluß. Nach bekannten Verfahren wurden hergestellt:  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  [27],  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  [28],  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlCl}$  [29],  $\text{Me}_2\text{TlCl}$  [30],  $\text{Ph}_2\text{TlCl}$  [31],  $\text{PhTl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  [32].

### *Bis(trimethylsilylmethyl)thallium-dimesylamid (2)*

Zu einer Suspension von 6.30 g (5.2 mmol)  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlCl}$  in 200 ml MeCN tropft man im Verlauf von 45 min eine Lösung von 4.26 g (15.2 mmol)  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in 60 ml MeCN. Nach 12 h Rühren wird  $\text{AgCl}$  abfiltriert, das Lösemittel abgezogen und der Rückstand einige Stunden bei 60–80 °C/7 Pa getrocknet. Das Rohprodukt (Ausbeute quantitativ) wird durch Sublimation bei 70 °C/1.3 Pa oder durch Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3$  gereinigt. Farbloser, hygroskopischer Festkörper; Fp. 130 °C; gut löslich in polaren organischen Solventien, weniger löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz; 0.3 M in  $\text{CDCl}_3$ ): 0.09 (18H, s, Me-Si); 1.28 (4H, d,  $^2J(^1\text{H-Tl})$  550 Hz,  $\text{SiCH}_2\text{Tl}$ ); 3.03 (6H, s, Me-S).  $\delta(\text{C})$  (0.3 M in  $\text{CDCl}_3$ ): 1.59 (d,  $^3J(^{13}\text{C-Tl})$  155 Hz, Me-Si); 38.51 (d,  $^1J(^{13}\text{C-Tl})$  1230 Hz,  $\text{SiCH}_2\text{Tl}$ ); 43.38 (s, Me-S). Elementaranalyse. Gef.: C, 21.88; H, 5.36; N, 2.58; S, 11.53; Si, 10.07.  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Si}_2\text{Tl}$  (551.02) ber.: C, 21.80; H, 5.12; N, 2.54; S, 11.64; Si, 10.19%.

### *Dimethylthallium-dimesylamid (3)*

Zu einer Suspension von 1.43 g (5.3 mmol)  $\text{Me}_2\text{TlCl}$  in 80 ml Wasser gibt man eine Lösung von 1.48 g (5.3 mmol)  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in 25 ml Wasser, erhitzt 1 h zum Rückfluß, rührt 12 h bei Raumtemperatur, filtriert, treibt das Wasser am Rotations-

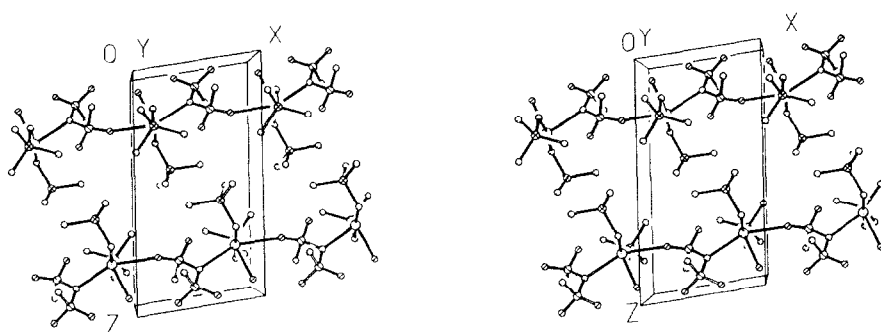


Fig. 5. Stereographisches Packungsbild von Verbindung **2a** (ohne H-Atome).

verdampfer ab und trocknet den Rückstand 4 Tage lang bei 70 °C/1 Pa über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Farbloser, kaum hygroskopischer Festkörper, Ausbeute 2.11 g (98%); Fp. 200 °C (Zers.). Bei homogener Reaktionsführung in DMF/MeCN erhält man ein (1/1)-Addukt von **3** mit DMF (<sup>1</sup>H-NMR-Evidenz). Dieses wird bei 1 Pa erst oberhalb 100 °C desolvatisiert, wobei die Substanz sich hellbraun verfärbt.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz; 0.2 M in DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.92 (6H, d, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–Tl) 427 Hz, Me–Tl); 2.77 (6H, s, Me–S).  $\delta(\text{C})$  (0.2 M in DMSO-*d*<sub>6</sub>): 26.18 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C–Tl) 2850 Hz, Me–Tl); 42.12 (s, Me–S). Elementaranalyse. Gef.: C, 11.96; H, 3.12; N, 3.53; S, 15.94. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Tl (406.66) ber.: C, 11.81; H, 2.98; N, 3.45; S, 15.77%.

#### *Dimethylthallium-dimesylamid–18-Krone-6 (1/1)*

Lösungen von 0.4 g (1 mmol) **3** bzw. 0.5 g (ca 2 mmol) 18-Krone-6 in einigen ml Methanol wurden vermischt und bei –20 °C zur Kristallisation belassen. Farblose Kristalle, Fp. 187 °C.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz; 0.15 M in CDCl<sub>3</sub>): 0.88 (6H, d, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–Tl) 410 Hz, Me–Tl); 2.95 (6H, s, Me–S); 3.60 (24H, s, 18-Krone-6). Elementaranalyse. Gef.: C, 28.71; H, 5.56; N, 2.03; S, 9.49. C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Tl (670.98) ber.: C, 28.64; H, 5.41; N, 2.09; S, 9.56%.

#### *Diphenylthallium-dimesylamid (4)*

Zu einer bei 40 °C hergestellten Lösung von 1.62 g (4.1 mmol) Ph<sub>2</sub>TlCl in 120 ml DMF tropft man bei der gleichen Temperatur im Verlauf von 20 min eine Lösung von 1.15 g (4.1 mmol) AgN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> in 40 ml MeCN. AgCl fällt als farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wird 15 min zum Sieden erhitzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das AgCl abfiltriert und das Filtrat bis auf 20 ml eingeeengt. Bei Zugabe von 60–80 ml Et<sub>2</sub>O fällt das (1/1)-Addukt von **4** mit DMF als weißer Festkörper aus. Es wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum (20 °C/2.5 h) getrocknet (Charakterisierung siehe unten). Das gebundene DMF läßt sich im Ölpumpenvakuum bei 90–100 °C (8 h) entfernen. Farbloser Festkörper, Ausbeute 2.05 g (94%); Fp. > 310 °C. Löst sich in polaren Lösemitteln; bildet mit Pyridin, DMSO bzw. Wasser nicht näher charakterisierte Addukte.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz; 0.15 M in CDCl<sub>3</sub>/DMSO-*d*<sub>6</sub> (10/1)): 2.81 (6H, s, Me–S); 6.73–8.99 (10H, Ph).  $\delta(\text{C})$  (0.15 M in CDCl<sub>3</sub>/DMSO-*d*<sub>6</sub> (10/1)): 42.32 (s, Me–S); 124.23–139.14 (Ph, C-2 bis C-6); 165.74 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C–Tl) 5015 Hz; Ph, C-1). Elementaranalyse. Gef.: C, 31.40; H, 3.02; N, 2.60; S, 12.00. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Tl (530.80) ber.: C, 31.68; H, 3.04; N, 2.64; S, 12.08%.

#### *Diphenylthallium-dimesylamid–Dimethylformamid (1/1)*

Herstellung siehe oben.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz; 0.3 M in DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2.70 (6H, s, Me–S); 7.25 (2H, d, <sup>5</sup>*J*(<sup>1</sup>H–Tl) 60 Hz, *p*-H); 7.40 (4H, d, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H–Tl) 140 Hz, *m*-H); 7.80 (4H, d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H–Tl) 455 Hz, *o*-H); 2.85/2.95 (3H/3H, Me–N); 7.85 (1H, s, HC(O)). Elementaranalyse. Gef.: C, 33.55; H, 3.84; N, 4.43. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Tl (603.89) ber.: C, 33.81; H, 3.84; N, 4.64%.

#### *Phenylthallium-bis(dimesylamid) (5)*

3.46 g (6.8 mmol) PhTl(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in einer Lösung von ca 10 g (ca 40 mmol) Me<sub>3</sub>SiN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> in 100 ml Benzol suspendiert. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur, dann 6 h bei 60 °C gerührt, der entstandene feinkristalline

Festkörper abfiltriert, mehrmals mit Benzol gewaschen und im Vakuum (20 °C) getrocknet. Farbloser Festkörper, Ausbeute 3.55 g (83%); Fp. 205 °C (Zers.). Löst sich in stark polaren organischen Solventien.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz; 0.2 M in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (10/1)): 3.07 (12H, s, Me-S); 7.44 (1H, d,  $^5J(^1\text{H-Tl})$  124 Hz, *p*-H); 7.49 (2H, d,  $^4J(^1\text{H-Tl})$  393 Hz, *m*-H); 7.53 (2H, d,  $^3J(^1\text{H-Tl})$  999 Hz, *o*-H).  $\delta(\text{C})$  (0.2 M in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (10/1)): 42.85 (Me-S); 119.84–140.03 (Ph, C-2 bis C-6); C-1 nicht beobachtet. Elementaranalyse. Gef.: C, 19.23; H, 2.80; N, 4.62; S, 20.62.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Tl}$  (625.89) ber.: C, 19.19; H, 2.74; N, 4.48; S, 20.49%.

#### *Phenylthallium-bis(dimesylamid)-Pyridin (1 / 1)*

Das Addukt kristallisiert aus einer kalt gesättigten Lösung von **5** in Benzol/Pyridin (10/1) bei sehr langsamer Zugabe von Petrolether (Eindiffusion über die Dampfphase). Es zersetzt sich ab 165 °C.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz; 0.3 M in  $\text{DMSO-}d_6/\text{TMS}$  extern): 2.65 (12H, s, Me-S); 7.5 (1H, d,  $^5J(^1\text{H-Tl})$  ca 130 Hz, *p*-H); 7.55 (2H, d,  $^4J(^1\text{H-Tl})$  390 Hz, *m*-H); 7.50 (2H, d,  $^3J(^1\text{H-Tl})$  990 Hz, *o*-H); 7.60–8.85 (5H, Pyridin). Elementaranalyse. Gef.: C, 25.24; H, 3.06; N, 5.83; S, 18.33.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_4\text{Tl}$  (705.00) ber.: C, 25.56; H, 3.14; N, 5.96; S, 18.19%.

#### *Röntgenstrukturanalyse von 2*

*Datensammlung und -reduktion.* Eine farblose Tafel ca  $0.5 \times 0.45 \times 0.2$  mm (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ ) wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens-R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Im  $2\theta$ -Bereich 6–55° wurden mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung 9274 Intensitäten gemessen (4632 unabhängig,  $R_{\text{int}}$  0.028,  $3725 > 4\sigma(F)$ ). Nach vorläufiger Verfeinerung der Struktur (siehe unten) wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [33] durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.81–1.52). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–25° verfeinert.

*Strukturlösung und -verfeinerung.* Es wurde das Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS verwendet. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige  $R$ -Wert betrug 0.024 mit  $wR$  0.028. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$ ; 181 Parameter;  $S = 1.0$ ; max.  $\Delta/\sigma = 0.002$ ; max.  $\Delta\rho = 0.84 \cdot 10^{-6}$  e  $\text{pm}^{-3}$ .

#### *Röntgenstrukturanalyse von 2a*

Wie bei **2** mit folgenden Unterschieden: Farbloses Prisma  $0.8 \times 0.3 \times 0.3$  mm (aus einer wasserhaltigen 1,2-Dichlorethan/Petrolether-Mischung); 8304 Reflexe, 4893 unabhängige ( $R_{\text{int}}$  0.016),  $4577 > 4\sigma(F)$ ; Durchlässigkeitsfaktoren 0.90–1.14;  $R$  0.020,  $wR$  0.026, 215 Parameter,  $S = 1.1$ , max.  $\Delta/\sigma = 0.04$ , max.  $\Delta\rho = 1.22 \cdot 10^{-6}$  e  $\text{pm}^{-3}$ .

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, Thermalparameter, Strukturparameter) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-55313 angefordert werden.

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten mit Sachmitteln.

## Literatur

- 1 A. Blaschette, P.G. Jones, M. Näveke und E. Schulte-Körne, Phosphorus Sulfur, im Druck.
- 2 A. Blaschette, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 57.
- 3 E.M. Panov, O.P. Syutkina, N.I. Anishchenko und K.A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 48 (1978) 147; *J. Gen. Chem. USSR*, 48 (1978) 126.
- 4 K. Henrick, R.W. Matthews, B.L. Podejma und P.A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 118.
- 5 D.L. Hughes und M.R. Truter, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39 (1983) 329.
- 6 K. Kobiro, S. Takada, Y. Odaira und Y. Kawasaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1767.
- 7 K. Kobiro, M. Takahashi, Y. Odaira, Y. Kawasaki, Y. Kai und N. Kasai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2613.
- 8 J. Vicente, J.-A. Abad, G. Cara und P.G. Jones, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1184; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1125.
- 9 H.-D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
- 10 A. Laguna, E.J. Fernández, A. Mendia, E. Ruiz-Romero und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 201.
- 11 Y.P. Mascarenhas, I. Vencato, M.C. Carrascal, J.M. Varela, J.S. Casas und J. Sordo, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 137.
- 12 A.J. Canty, K. Mills, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 939.
- 13 (a) Y.M. Chow und D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 1922; (b) idem, *ibid.*, 31 (1975) 1929; (c) idem, *ibid.*, 31 (1975) 1934.
- 14 H.-D. Hausen, E. Veigel und H.-J. Guder, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 269.
- 15 S.K. Seale und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) 57.
- 16 M.V. Castaño, A. Macías, A. Castiñeiras, A.S. González, E.G. Martínez, J.S. Casas, J. Sordo, W. Hiller und E.E. Castellano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1001.
- 17 M.S. Garcia-Tasende, M.I. Suárez, A. Sánchez, J.S. Casas, J. Sordo, E.E. Castellano und Y.P. Mascarenhas, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3818.
- 18 G.B. Deacon, S.J. Faulks, B.M. Gatehouse und A.J. Jozsa, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) L1.
- 19 A. Macías, M.C. Rodríguez-Argüelles, M.I. Suárez, A. Sánchez, J.S. Casas, J. Sordo und U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1787.
- 20 (a) K. Henrick, R.W. Matthews und P.A. Tasker, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 935; (b) idem, *ibid.*, 34 (1978) 1347.
- 21 G.H.W. Milburn und M.R. Truter, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 648.
- 22 P.J. Burke, L.A. Gray, P.J.C. Hayward, R.W. Matthews, M. McPartlin und D.G. Gillies, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) C7.
- 23 T.L. Blundell und H.M. Powell, *Chem. Commun.*, (1967) 54.
- 24 P.G. Jones, I. Hippel und A. Blaschette, unveröffentlicht.
- 25 P.G. Jones, A. Blaschette und A. Michalides, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 26 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 566 (1988) 103.
- 27 H.K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, 151 (1989) 171.
- 28 E. Wieland, Dissertation, TU Braunschweig, 1986.
- 29 F. Brady, K. Henrick, R.W. Matthews und D.G. Gillies, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 21.
- 30 H. Hurosawa, T. Fukumoto und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 473.
- 31 F. Challenger und B. Parker, *J. Chem. Soc.*, (1931) 1462.
- 32 A. McKillop, J.S. Fowler, M.J. Zelesko, J.D. Hunt, E.C. Taylor und G. McGillivray, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2423.
- 33 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.