

Zur Synthese von Silicium-, Zinn- und Thallium-Verbindungen mit Dimethylaminoethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden

Jürgen Dahlhaus, Michael Bangel und Peter Jutzi

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Oktober 1993)

Abstract

The dimethylaminoethyl-functionalized cyclopentadienes **1a** and **1b** react with thallium ethoxide to give the air-sensitive thallium derivatives **2a** and **2b**. The (cyclopentadienyl)trimethylsilanes **3a** and **3b** and -stannanes **4a** and **4b** are obtained in the reaction of deprotonated **1a** and **1b** with Me_3SiCl and Me_3SnBr , respectively. The new compounds are potential Cp-transfer reagents for the synthesis of other cyclopentadienyl complexes.

Zusammenfassung

Die Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Cyclopentadiene **1a** und **1b** reagieren mit Thalliumethylat zu den luftempfindlichen Thalliumderivativen **2a** und **2b**. Die (Cyclopentadienyl)trimethylsilane **3a** und **3b** sowie -stannane **4a** und **4b** werden durch Reaktion von deprotoniertem **1a** und **1b** mit Me_3SiCl bzw. Me_3SnBr erhalten. Die neuen Verbindungen sind potentielle Cp-Überträger für die Synthese anderer Cyclopentadienyl-Komplexe.

Key words: Thallium; Silicon; Tin; Cyclopentadienyl

1. Einleitung

Wir haben vor kurzem über Komplexe des difunktionellen $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Liganden **I** (Abb. 1) mit s-, p-, d- und f-Block-Elementen berichtet [1–4]. Bei Elektronenmangel-Situationen am Zentralatom tritt eine zusätzliche intramolekulare Koordination durch das Stickstoffatom in der Seitenkette auf, was zu interessanten strukturellen und chemischen Veränderungen führt. Analog verhalten sich auch Komplexe mit dem am Cyclopentadienylring unsubstituierten $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -System **II** (Abb. 1) [3,5,6].

Zur Synthese entsprechender Komplexe können die funktionalisierten Cyclopentadiene nur selten direkt eingesetzt werden; in der Regel ist eine vorangehende Deprotonierung erforderlich. Dies gelingt bei den oben erwähnten Beispielen durch Reaktion mit *n*-Butyllithium [1,3,4,5] oder Kaliumhydrid [1,4,6]. Um ein

möglichst breit gefächertes Spektrum an unterschiedlich reaktiven Cyclopentadienylierungs-Reagenzien zur Verfügung zu haben, ist die Darstellung auch anderer Cyclopentadien-Derivative von Interesse. Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindungen sind in der Regel sehr milde Reagenzien für die schonende Übertragung von Cp-Liganden [7]; zur Synthese von reduktionsanfälligen Komplexen und solchen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden sind sie häufig besser geeignet als ihre Natrium- oder Lithium-Analoga [8]. Auch (Cyclopentadienyl)silane und -stannane besitzen als Cp-Überträger ein hohes Synthesepotential. Im vorliegenden Beitrag werden Silicium-, Zinn- und Thallium-Verbindungen mit den obigen Cyclopentadienyl-Liganden vorgestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

1-(2-[*N,N*-Dimethylamino]ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien **1a** reagiert bei Raumtemperatur in Toluol mit Thalliumethylat zu **2a**, welches in Form

Correspondence to: Professor Dr. P. Jutzi.

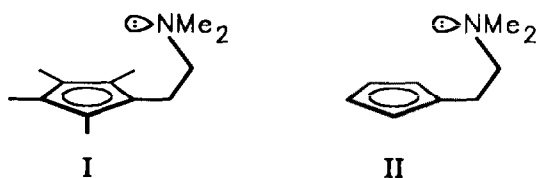
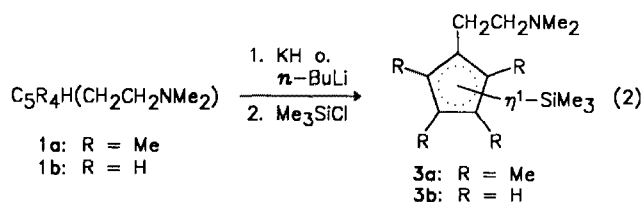
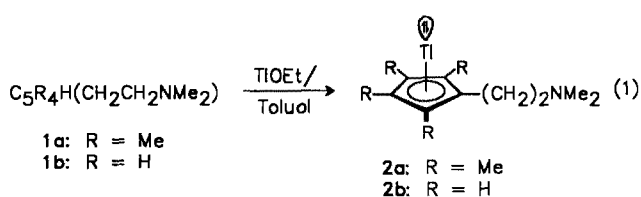


Abb. 1.

eines gelben, extrem luftempfindlichen Feststoffs anfällt (Gl. (1)). Analog führt die Umsetzung von 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylcyclopentadien **1b** mit Thalliummethylat zu farblosem, ebenfalls luftempfindlichem **2b** (Gl. (1)).

Die beiden in hohen Ausbeuten anfallenden Thallium(I)-Komplexe sind auch in anderen Lösungsmitteln zugänglich (beispielweise THF und Diethylether). Die sehr gute Löslichkeit beider Feststoffe in organischen Solventien sowie die hohe Empfindlichkeit gegenüber Atmosphärien sprechen für eine oligomere oder monomere Struktur in Lösung. Das Auftreten von Thallium-Element-Kopplungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** legt das Vorliegen einer Cyclopentadienyl-Thallium-Bindung mit hohem kovalenten Charakter nahe [9]. Die Kopplungskonstanten $^3J(\text{TiH})$ von 3.9 bzw. 9.9 Hz liegen im erwarteten Bereich ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ti}$ ($^3J = 18.0$ Hz) [10a]; $\text{C}_5\text{MeH}_4\text{Ti}$ ($^3J = 2.0$ Hz) [10b]). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** sind alle Signale durch Ti-C-Wechselwirkungen in Dubletts aufgespalten. Da keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten wurden, kann über die Festkörperstruktur von **2a** und **2b** keine Aussage getroffen werden. Ob eine Wechselwirkung über die Cyclopentadienylringe eines Nachbarmoleküls (wie im Falle von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ti}$ [10a]) oder eine intramolekulare Wechselwirkung mit der Aminofunktion zur Stabilisierung am Thallium(I)-Zentrum vorgezogen wird, bleibt somit vorerst offen [11].

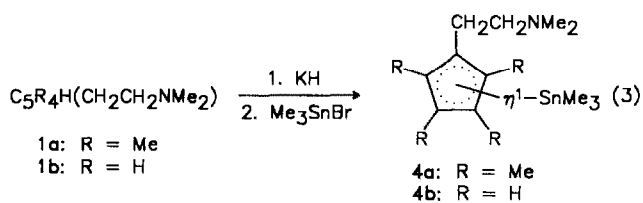
Die Darstellung der funktionalisierten (Cyclopentadienyl)trimethylsilane **3a** und **3b** sowie -stannane **4a** und **4b** gelingt durch Reaktion von deprotoniertem **1a** oder **1b** mit Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylbromstannan (Gln. (2) u. (3)).



Die neuen Verbindungen fallen als blaßgelbe, kurzzeitig luftstabile und auch thermostabile Flüssigkeiten an. Der Cyclopentadienylrest ist in allen Verbindungen σ -gebunden (η^1); das aufgrund von sigma-tropen Umlagerungen zu beobachtende dynamische Verhalten ist wie erwartet [12] unterschiedlich. Wegen einer schnellen Fluktuation treten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4a** und **4b** scharfe ausgemittelte Signale im Cp-Bereich auf, wohingegen in **3a** und **3b** verbreiterte (**3a**) bzw. getrennte (**3b**) Signale beobachtet werden. **3a, b** und **4a, b** zeigen somit eine vergleichbare Moleküldynamik wie die entsprechenden Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*)-Verbindungen [12,13].

Mit den Verbindungen **2a, b, 3a, b** und **4a, b** stehen nun Reagenzien zur Verfügung, die eine schonende Übertragung der heterodifunktionellen Cyclopentadienylsysteme I und II ermöglichen sollten.

Es ist denkbar, daß das Zentralatom in den hier beschriebenen Systemen **3a, b** und **4a, b** durch intramolekulare Wechselwirkung mit der Aminofunktion höher koordiniert wird [14]. Eine Beantwortung dieser Frage ist am einfachsten mit Hilfe der ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zu treffen [14d,15]. Vergleicht man die NMR-Daten von **3a, b** und **4a, b** mit denen verwandter Cp-Analoga (Tabelle 1), so beobachtet man verschwindend geringe $\Delta\delta$ -Werte. Das Fehlen eines deutlichen Hochfeld-Shifts zeigt, daß die Silicium- und Zinnatome nicht chelatisiert sind, sondern vierfach koordiniert vorliegen. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da Verbindungen mit drei Alkylsubstituenten am Silicium- oder Zinnatom (zusätzlich zum chelatisierenden Liganden) in der Regel keine 5-fach Koordination aufweisen [14d].



3. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter trockenem Argon durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet. Die funktionalisierten Cyclopentadiene **1a** und **1b** wurden nach Lit. [16] und [5a] dargestellt. - Kernresonanzspektren (Bruker AM 300): $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz) ext. TMS. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz) ext. TMS. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz) ext. TMS. - $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz) ext. Me_4Sn . - MS: Varian MAT CH5 und VG Autospec. - Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld; Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

3.1. (1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)thallium(I) **2a**

Zu einer Lösung von 2.34 g (12.1 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ **1a** in 80 ml Toluol tropft man bei Raumtemperatur langsam 2.72 g (10.9 mmol) Thalliummethylat, wobei sich die Lösung sofort gelb färbt. Es wird noch 16 h gerührt und anschließend filtriert. Kristallisation bei -70°C liefert gelbe, nadelartige Kristalle. Ausb. 3.29 g (76%) **2a**. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.86$ (d, $^3J(\text{TIH}) = 9.9$ Hz, 6 H, CH_3), 2.24 (d, $^3J(\text{TIH}) = 3.9$ Hz, 6 H, CH_3), 2.23–2.34 (m, 2 H, CH_2), 2.29 (s, 6 H, NCH_3), 2.58–2.66 (m, 2 H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.8$ (d, $^2J = 78.0$ Hz, CH_3), 23.4 (d, $^2J = 34.1$ Hz, CH_2), 44.4 (d, $^5J = 37.0$ Hz, NCH_3), 61.8 (d, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2NMe_2), 112.7–117.1 (m, Ring-C). MS (EI), m/z (%): 397 (2) [M^+], 339 (2) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NCH}_2$], 205 (9) [$^{205}\text{TI}^+$], 203 (4) [$^{203}\text{TI}^+$], 192 (2) [$\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NTl}$ (396.71). Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit konnte keine zufriedenstellende CHN-Analyse erhalten werden.

3.2. (2-[*N,N*-Dimethylamino]ethylcyclopentadienyl)thallium(I) **2b**

Eine Lösung von 1.37 g (10.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ **1b** in 70 ml Toluol wird bei 0°C mit 2.49 g

(10.0 mmol) Thalliummethylat versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird das Reaktionsgemisch unter langsamer Erwärmung ca. 16 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausb. 3.05 g (90%) **2b**. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.65$ (s, 6 H, NCH_3), 2.21 (t, $^3J(\text{HH}) = 6.1$ Hz, 2 H, CH_2), 2.55 (t, $^3J(\text{HH}) = 6.1$ Hz, 2 H, CH_2NMe_2), 6.13 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.4$ Hz, 2 H, Cp-H), 6.29 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.4$ Hz, 2 H, Cp-H). $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.8$ (CH_2), 43.3 (NCH_3), 60.7 (CH_2NMe_2), 106.6, 108.0, 121.4 (Ring-C). MS (CI, CH_4), m/z (%): 341 (16) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 340 (6) [M^+], 205 (30) [$^{205}\text{TI}^+$], 203 (16) [$^{203}\text{TI}^+$], 136 (10) [$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NTl}$ (340.60). Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit konnte keine zufriedenstellende CHN-Analyse erhalten werden.

3.3. (1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)trimethylsilan **3a**

Zu einer Suspension von 3.47 g (15.0 mmol) ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)K in 50 ml THF (dargestellt durch Reaktion von **1a** mit KH) werden bei Raumtemperatur 2.53 mol (2.17 g, 20.0 mmol) Trimethylchlorosilan getropft. Anschließend erhitzt man 6 h unter Rückfluß und entfernt das Solvens. Der Rückstand wird mit 30 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert, wobei man eine blaßgelbe Flüssigkeit erhält. Ausb. 1.69 g (42%) **3a**, Sdp = $53\text{--}54^\circ\text{C}/0.2$ mbar. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.18$ (s, 9 H, Si- CH_3), 1.17 (br. s, 3 H, -C- CH_3), 1.77, 1.80 (2 br. s, 9 H, =C- CH_3), 2.00 (br. s, 2 H, CH_2), 2.15–2.26 (m, 6 H, NCH_3), 2.42 (br. s, 2 H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.9$ (Si- CH_3), 11.0, 12.1 (CH_3), 24.7, 25.9 (CH_2), 45.4 (NCH_3), 59.5 (CH_2NMe_2), 134.0–140.0 (m, Ring-C). $^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.9$. MS (EI), m/z (%): 265 (5) [M^+], 207 (4) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NCH}_2$], 193 (10) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 73 (17) [SiMe_3^+], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C, 72.31; H, 11.95; N, 5.29. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NSi}$ (265.52) ber.: C, 72.38; H, 11.77; N, 5.28%.

3.4. (2-[*N,N*-Dimethylamino]ethylcyclopentadienyl)trimethylsilan **3b**

Zu einer Lösung von 74.0 mmol ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)Li in 100 ml THF/40 ml *n*-Hexan tropft man bei 0°C 8.37 g (77.1 mmol) Trimethylchlorosilan in 50 ml THF. Nach beendeter Zugabe wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wird i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand in 100 ml Petrolether 30/70 aufgenommen und filtriert. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch fraktionierende Destillation gereinigt. Man erhält eine farblose

TABELLE 1. Vergleich der NMR-Daten von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** (CDCl_3 , δ -Werte) mit denen verwandter Cp-Analoga (EI = Si, Sn)

	$^{29}\text{Si-NMR}$	$^{119}\text{Sn-NMR}$
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ElMe}_3$	5.5	56.4
$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{ElMe}_3$ 3a bzw. 4a	4.9	54.7
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ElMe}_3$	2.6 ^a	26.0 ^b
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{ElMe}_3$ 3b bzw. 4b	2.4	31.4

^a Signal des Hauptisomers mit Trimethylsilylgruppe in Allylposition.

^b In CCl_4 ; siehe: V.N. Torocheshnikov, A.P. Tupciauskas, Y.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 351.

Flüssigkeit. Ausb. 11.4 g (74%) **3b**, Sdp. = 59–61°C/2 mbar. ^1H NMR (CDCl_3): δ = -0.08, 0.09, 0.10 (3 \times s, 9 H, Si- CH_3), 2.24 (s, 6H, NCH_3), 2.41–2.57 (m, 4H, - CH_2 -), 2.91–3.24 (m, 1 H, allyl-Cp- H), 6.07–6.44 (m, 3 H, vinyl-Cp- H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = -2.1 (Si- CH_3), 28.3 (CH_2), 45.5 (NCH_3), 60.2 (CH_2NMe_2), 127.7, 131.2, 132.1, 133.9, 143.2 (Ring-C). ^{29}Si NMR (CDCl_3): δ = 2.4. MS (EI), m/z (%): 209 (4) [M^+], 194 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (11) [SiMe_3^+], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.98; H, 10.51; N, 6.69. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NSi}$ (209.41) ber.: C, 68.83; H, 11.07; N, 6.69%.

3.5. (1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)trimethylstannan **4a**

Zu einer Suspension von 5.16 g (22.3 mmol) ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)K in 50 ml THF (dargestellt durch Reaktion von **1a** mit KH) werden bei -40°C 5.06 g (22.6 mmol) Trimethylbromstannan getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt für 2 h unter Rückfluß und entfernt das Solvens. Der Rückstand wird mit 80 ml Petrolether 30/70 extrahiert und filtriert. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 3.98 g (50%) **4a**, Sdp. = 69°C/0.2 mbar. ^1H NMR (CDCl_3): δ = -0.11 (s, 9 H, Sn- CH_3), 1.74, 1.81 (2 s, 2 \times 6 H, CH_3), 1.91–1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.21 (s, 6 H, NCH_3), 2.32–2.37 (m, 2 H, CH_2NMe_2). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = -9.3 (Sn- CH_3), 11.3, 11.5 (CH_3), 25.6 (CH_2), 45.5 (NCH_3), 58.9 (CH_2NMe_2), 106.8, 117.7, 125.3 (Ring-C). ^{119}Sn NMR (CDCl_3): δ = 54.7. MS (EI) m/z (%): 357 (5) [M^+], 192 (7) [$\text{M}^+ - \text{SnMe}_3$], 165 (13) [SnMe_3^+], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C, 53.58; H, 8.49; N, 4.20. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NSn}$ (356.12) ber.: C, 53.96; H, 8.77; N 3.93%.

3.6. (2-[*N,N*-Dimethylamino]ethylcyclopentadienyl)trimethylstannan **4b**

Zu einer Suspension von 4.00 g (22.8 mmol) ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)K in 50 ml THF (dargestellt durch Reaktion von **1b** mit KH) werden bei -30°C 5.56 g (22.8 mmol) Trimethylbromstannan getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt für 2.5 h unter Rückfluß und entfernt das Solvens. Der Rückstand wird mit 70 ml Petrolether 30/70 extrahiert und filtriert. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 3.69 g (54%) **4b**, Sdp. = 81°C/2 mbar. ^1H NMR (CDCl_3):

δ = 0.02 (s, 9 H, Sn- CH_3), 2.25 (s, 6 H, NCH_3), 2.41–2.47 (m, 2 H, CH_2), 2.57–2.63 (m, 2 H, CH_2NMe_2), 5.49–5.51 (m, 2 H, Cp- H), 5.93–5.95 (m, 2H, Cp- H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = -8.4 (Sn- CH_3), 28.3 (CH_2), 45.5 (NCH_3), 60.7 (CH_2NMe_2), 101.2, 115.6, 140.4 (Ring-C). ^{119}Sn NMR (CDCl_3): δ = 31.4 MS (EI), m/z (%): 300 (1) [M^+], 1.65 (8) [SnMe_3^+], 135 (4) [$\text{M}^+ - \text{SnMe}_3$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C, 48.11; H, 7.82; N, 4.62. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NSn}$ (300.01) ber.: C, 48.04; H, 7.73; N 4.67%.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1.
- 2 P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 12 (1993), 2980.
- 3 P. Jutzi, J. Dalhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C13.
- 4 J. Dahlhaus, *Dissertation*, Universität Bielefeld (1993).
- 5 (a) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31; (b) T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155.
- 6 W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- 7 A.G. Lee, in *Organometallic Reactions* (Hrsg.: E.I. Becker, M. Tsutsui), Bd. 5, Wiley, New York, 1975, S. 1–99.
- 8 (a) M.D. Rausch, B.H. Edwards, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3882; (b) P.G. Gassmann und C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4228; (c) M.D. Rausch, J.F. Lewison und W.P. Hart, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 161; (d) M.D. Rausch, W.C. Spink, J.L. Atwood, A.J. Baskar und S.G. Bott, *Organometallics*, 8 (1989) 2627; (e) M. Ogasa, D.T. Mallin, D.W. Macomber, M.D. Rausch, R.D. Rogers und A.N. Rollins, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 41.
- 9 P. Jutzi und W. Leffers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1735.
- 10 (a) H. Werner, H. Otto und H.J. Kraus, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C57; (b) H.P. Fritz und F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 177.
- 11 Im ^1H -NMR-Spektrum von **2b** in C_6D_6 wird ein Hochfeld-Shift der NMe_2 -Protonen von 0.43 ppm beobachtet, was erfahrungsgemäß auf eine Koordination an das Thalliumzentrum hinweist.
- 12 P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983 und dort zit. Lit.
- 13 (a) P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl und H. Grohe, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 29; (b) A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.
- 14 (a) R.R. Holmes in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: S.J. Lippard), Bd. 32, Wiley-Interscience, New York, 1984, S. 119–235; (b) S.N. Tandura, M.G. Voronkov und N.V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.*, 131 (1986) 99; (c) G. van Koten, J.G. Noltes und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) 183; (d) J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo und J.C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 43.
- 15 (a) J.A. Cella, J.D. Cargioli und E.A. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 13; (b) R.K. Harris, J. Jones und Soon Ng, *J. Magnet. Reson.*, 30 (1978) 521.
- 16 P. Jutzi und J. Dahlhaus, *Synthesis*, (1993) 684.