

Einschiebungsreaktionen in die Organothallium(III)-Element-Bindung

Von B. WALTHER, R. MAHRWALD, C. JAHN und W. KLAR

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

Inhaltsübersicht. Es wird über Einschiebungsreaktionen in die Thallium-Element-Bindungen von $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{NMe}_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{OEt}$ mit RNCS , PhNCO , CS_2 , COS , CO_2 , SO_2 und SO_3 sowie die Charakterisierung der Reaktionsprodukte mit chemischen und spektroskopischen Methoden berichtet.

Insertion Reactions to the Organothallium(III)-Element Bond

Abstract. Insertion reactions to the thallium-element bonds of $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{NMe}_2$ and $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{OEt}$ with RNCS , PhNCO , CS_2 , COS , CO_2 , SO_2 and SO_3 and the characterization of the reaction products with the chemical and spectroscopic methods are reported.

1. Einleitung

Kovalente Diorganothallium-Element-Verbindungen, $\text{R}_2\text{Tl}-\text{E}$, sind zu sehr unterschiedlichen Reaktionen befähigt.

Die Spaltung mit H-aciden Partnern nach Gl. (1) führt zu Diorganothalliumderivaten, R_2TlX , und wird häufig zur Synthese spezieller thalliumorganischer Verbindungen genutzt [1].



Einen weiteren allgemeinen Reaktionstyp stellen die nach Gl. (2) ablaufenden Einschiebungsreaktionen dar.



Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen über Einschiebungsreaktionen von Heterocumulenen sowie des SO_2 und SO_3 in die Organothallium-Stickstoff-, -Sauerstoff- und -Schwefel-Bindung mitgeteilt. Aus der Literatur sind bereits Insertionen in die Thallium-Kohlenstoff- und -Sauerstoff-Bindung bekannt.

Trimethylthallium reagiert mit SO_2 oder SO_3 unter Einschiebung dieser Partner in eine Thallium-Kohlenstoff-Bindung [2, 3], wobei $\text{Di}(\mu\text{-methylsulfinato-O,O'})\text{bis}[\text{dimethylthallium(III)}]$ bzw. das weitgehend ionisch gebaute Dimethylthallium-methylsulfonat resultieren. Analog setzen sich $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ und SO_2 unter Bildung von $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{O}_2\text{SC}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{O}_2\text{SC}\equiv\text{CPh}$ um [4]. Trimethylthallium reagiert dagegen nicht mit CO_2 , Cyclohexen oder Hexin-1, während es sich mit Phenylacetylen entsprechend Gl. (1) im Sinne einer Säure-Basen-Reaktion umsetzt [2]. Mit CS_2 konnte kein Insertionsprodukt isoliert werden; es wurde lediglich Schwefel-

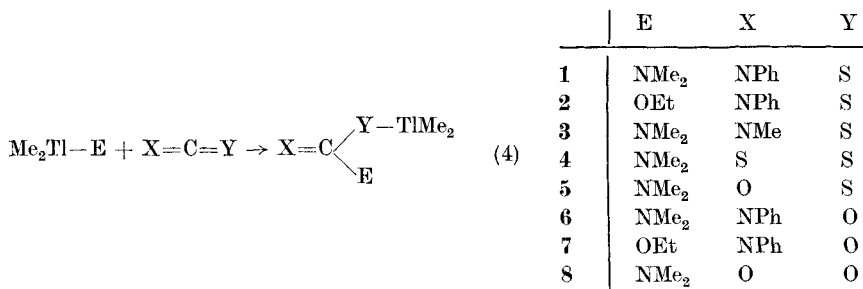
abscheidung beobachtet [2]. Im Falle der Reaktion von Triphenylthallium und CO_2 in siedendem Xylol erfolgt gemäß Gl. (3) eine Einschiebung von CO_2 in die $\text{Tl}-\text{C}$ -Bindung des intermediär gebildeten Phenylthallium(I) [5].



Einschiebungsreaktionen von SO_2 und CS_2 in die $\text{Tl}-\text{O}$ -Bindung wurden für Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) beschrieben; es resultieren die entsprechenden Dimethylthallium-Verbindungen $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{O}_3\text{SR}$ bzw. $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{S}_2\text{COEt}$ [3]. Dimethylthalliumchlorid reagiert dagegen erwartungsgemäß nicht mit SO_2 [2].

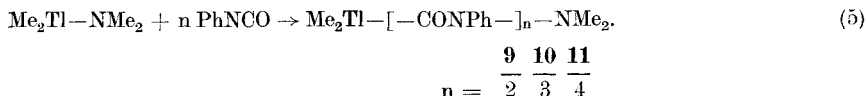
2. Einschiebungsreaktionen mit $\text{Tl}-\text{N}$ - und $\text{Tl}-\text{O}$ -funktionellen Verbindungen

Diorganothallium-Stickstoff- und -Sauerstoff-Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{E}$ reagieren im Molverhältnis 1:1 bereitwillig mit Heterocumulenen entsprechend Gl. (4), wobei für die Reaktionsprodukte 1–8 sehr unterschiedliche Strukturen resultieren. Die exotherm verlaufenden Reaktionen werden in benzolischer Lösung ausgeführt und sind nach wenigen Stunden vollständig. 6 bildet sich in Benzol ebenfalls aus N,N -Dimethyl- N' -phenyl-harnstoff und Trimethylthallium, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Dimethylthallium-thiophenolat reagiert dagegen auch unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht mit Phenylisocyanat. Bei $80-90^\circ\text{C}$ in Toluol erfolgt im Verlaufe mehrerer Stunden keine Umsetzung der Reaktanden; lösungsmittelfreies Erhitzen der Komponenten auf 100°C führt unter Schwarzfärbung zur Zersetzung.

Dimethylthallium-dimethylamid setzt sich mit Phenylisocyanat nach Gl. (5) auch in den Molverhältnissen 1:2, 1:3 und 1:4 um. Die Reaktionsprodukte 9–11 fallen nach exothermer Reaktion aus den benzolischen Lösungen als farblose, kristalline Verbindungen aus. Sie weisen keine definierten Schmelzpunkte auf; ihre Struktur konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Für die Bildung von 9–11 ist es gleichgültig, ob die Umsetzung in einem Schritt im entsprechenden Molverhältnis oder stufenweise ausgeführt wird. 1 und PhNCS reagieren auch im Verlaufe von 24 Stdn. bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung nicht miteinander.

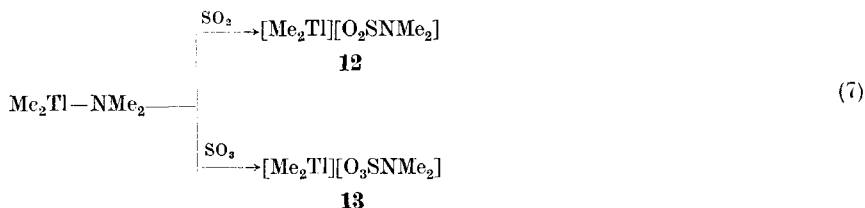


Geringe Zusätze von Me_3Tl , $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{NMe}_2$ oder $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{OEt}$ zu benzolischen Lösungen von PhNCO führen gemäß Gl. (6) in einer exotherm und praktisch quantitativ verlaufenden Reaktion zur Trimerisierung des Heterocumulens. Im Falle der Trimerisierung in Gegenwart von $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{NMe}_2$ konnte **6** aus dem Filtrat des $(\text{PhNCO})_3$ isoliert werden.



$\text{Me}_2\text{Tl}-\text{SPh}$ bewirkt unter analogen Reaktionsbedingungen bzw. unter Erwärmen keine Trimerisierung des Phenylisocyanates.

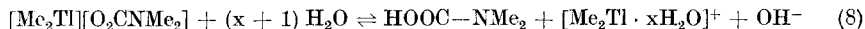
SO_2 und SO_3 reagieren nach Gl. (7) mit benzolischen Lösungen von Dimethylthallium-dimethylamid ebenfalls im Sinne einer Einschleppungsreaktion zu den schwerlöslichen Dimethylthalliumsalzen der N,N-Dimethyl-amidoschwefligen Säure **12** bzw. der N,N-Dimethyl-sulfamidsäure **13**.



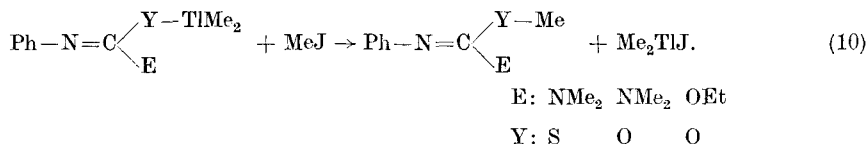
Umsetzungen von Dimethylthallium-dimethylamid mit Dicyclohexylcarbodiimid und Benzaldehyd führten nicht zu analysereinen Produkten.

3. Eigenschaften

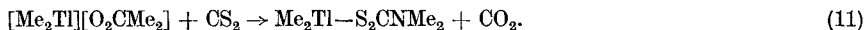
1–13 sind farblose, kristalline Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen. Außer **1**, **2** und **6** sind die Verbindungen in kaltem Benzol schwer löslich. **1–8** sowie **12–13** lösen sich gut in Wasser sowie Alkoholen. **9** bis **11** sind hydrophob. Wäßrige Lösungen von **12** und **13** reagieren neutral, solche von **1–3** bzw. **6–8** dagegen stark basisch, so daß eine acidimetrische Titration möglich ist (s. Tab. 3; S. 153). Die Titration von **8** verläuft entsprechend den Gleichgewichten (8) und (9) in zwei Stufen.



Nach der Hydrolyse von **3** bzw. **6** lassen sich N,N-Dimethyl-N'-methyl-isothioharnstoff bzw. N,N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff isolieren. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse waren kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol nur für **1**, **2** und **6** möglich. Danach liegt **1** und **2** in Lösung monomer (für **4** wurde der monomere Bau in Lösung beschrieben [6]), **6** dagegen dimer vor. **1**, **6** und **7** reagieren bei Raumtemperatur gemäß Gl. (10) mit Methyljodid.



Neben Dimethylthalliumjodid bildet sich im Falle der Umsetzung von **1** bzw. **6** N,N-Dimethyl-N'-phenyl-S-methyl-isothioharnstoff bzw. N,N-Dimethyl-N'-phenyl-O-methyl-harnstoff, während bei **7** N-Phenyl-carbimidsäure-O-methyl-O'-äthylester resultiert. **8** reagiert in benzolischer Suspension mit CS₂ im Sinne einer Verdrängungsreaktion unter Bildung von **4**, Gl. (11). Ein analoges Reaktionsverhalten gegenüber CS₂ wurde für das N,N-Dimethyl-O-trimethylstannyl-carbammat beschrieben [7].



Die Reaktion kann auf der größeren Flüchtigkeit des CO₂ gegenüber dem CS₂ beruhen, wahrscheinlich wird aber die Umsetzung auch durch die Bildung der energetisch günstigeren Tl-S-Bindung ermöglicht.

4. Spektroskopische Untersuchungen, Strukturen

Massenspektren

Die Massenspektren (Varian CH 6, 70 eV, 20°C) von **1** und **2** sind in den Abb. 1 bzw. 2 dargestellt; prinzipiell vergleichbare Spektren wurden ebenfalls von **3** und **6** erhalten.

Die Spektren bestätigen generell die Zusammensetzung der Verbindungen. Es erscheint stets der Molekülpeak des Monomeren sowie seine charakteristischen Fragmente, während Hinweise auf dimere Spezies in der Gasphase fehlen. Die Fragmentierung der Molekülonen erfolgt wie in A dargestellt ist, überwiegend an der Tl-Y-Bindung, wobei in den Spektren sowohl die Peaks der Dimethylthal-

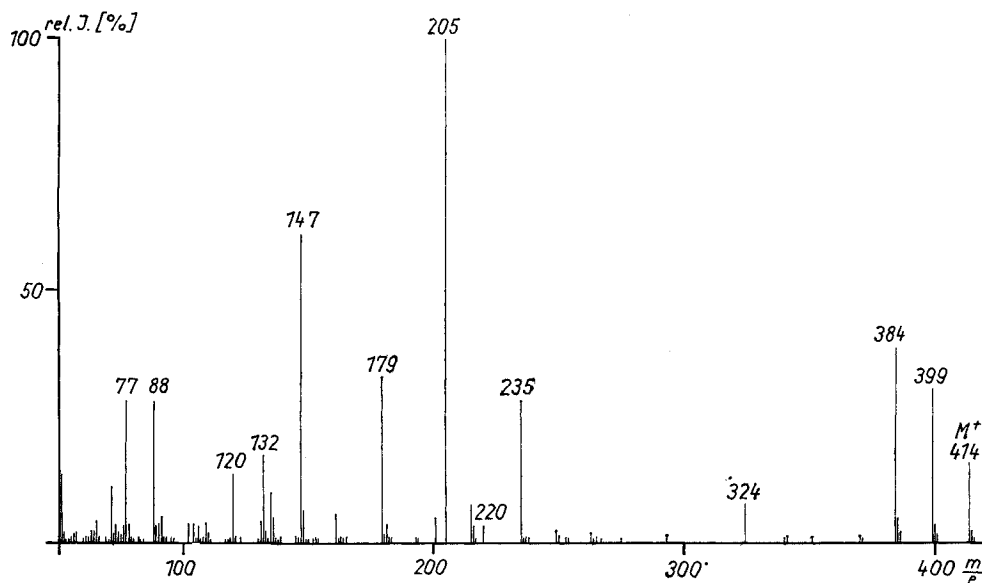


Abb. 1 Massenspektrum von **1**

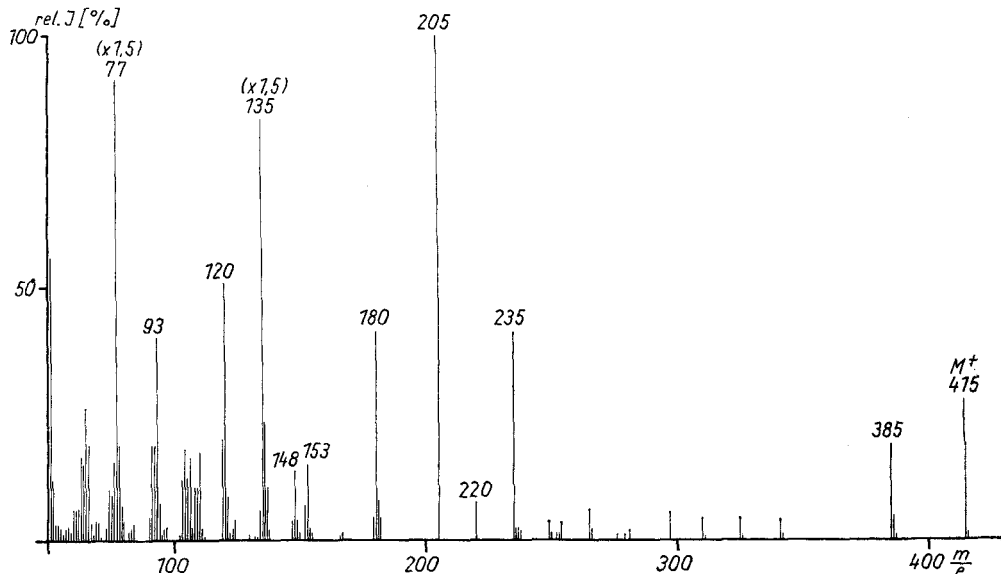
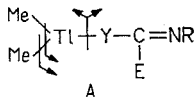


Abb. 2 Massenspektrum von 2

liumgruppe (235 m/e) als auch der Isothioharnstoff-(1: 179 m/e) bzw. der Thio-carbimidsäureestergruppe (2: 180 m/e) beobachtet werden. Daneben erfolgt in beträchtlichem Ausmaß eine Spaltung der Thallium-Kohlenstoff-Bindungen, wie



die Peaks bei 399 m/e bzw. 384 m/e im Falle von 1 beweisen. Im Spektrum von 2 fehlt der M-15-Peak. Fragmentionen, die aus einer Spaltung der C—Y-Bindung resultieren, treten ebenfalls in geringen Intensitäten auf [267 m/e (STiMe₂⁺); 252 m/e (STiMe⁺); 237 m/e (STi⁺)].

IR-Spektren

Die charakteristischen Banden in den Infrarotspektren der Verbindungen 1–13 sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Linear gebaute Dimethylthalliumkationen (D_{∞h}-Symmetrie) unterliegen hinsichtlich der C—Ti—C-Valenzschwingungen einem Alternativverbot, so daß in den IR-Spektren nur die antisymmetrische Schwingung zu erwarten ist. Das alleinige Auftreten von ν_{as} (CTiC) in den Spektren von 8 und 13 ist ebenso wie die Lage dieser Banden in dem für Me₂Tl⁺-Ionen charakteristischen Absorptionsbereich um 550 cm⁻¹ bzw. für δ (Ti—CH₃) > 800 cm⁻¹ als Beweis einer ionischen Struktur dieser Verbindungen im Festzustand anzusehen.

Tabelle 1 Charakteristische IR-Banden von **1** bis **13 a)**

Nr.	Technik	ν_s (CTIC)	ν_{as} (CTIC) ^{b)}	weitere Banden
1	Nujol	482 st	533 st	1588 st ^{c)} [ν (NCS)]; 947 st [ν (CS)]
2	Nujol	473 s—m	532 st	1561 sst [ν (NCS)]; 912 st [ν (CS)]
3	Nujol	475 s	533 st	1543 st,b, 1571 st [ν (NCS)]; 910 m [ν (CS)]
4	KBr	485 m—st	522 st	1519 sst,b [ν (CN)]; 967 sst [ν (CS)] ^{d)}
5	KBr	477 st	541 st	1529 sst,b; 1463 st [ν (OCS)]; 924 st [ν (CS)]
6	Nujol	473 s	535 st	1649 st [ν (NCO)]
7	Nujol	485 s	542 st	1584 sst [ν (NCO)]
8	KBr	—	553 m	1557 sst,b [ν_{as} (CO) ₂] (B ₂); 1507 sst [ν (CN)] (A ₁); 1391 st, Sch; [ν_s (Co ₂)] (A ₁); 607 st [δ_{as} (OCN)] (B ₂); 630 m [δ (OCN)] (A ₁); 616 m [π (O ₂ CN)] (B ₁)
9	Nujol	499 m	537 s 555 m	1545 sst,b; 1566 st; 1650 sst; 1671 st,Sch
10	Nujol	495 s	540 m 546 m	1560 sst,Sch; 1570 sst; 1682 sst,b; 1712 sst
11	Nujol	480 m	535 st 544 st	1560 st,Sch; 1572 sst,b; 1674 sst; 1718 st
12	KBr	485 ss	548 st	1133 sst,b [ν_{as} (SO ₂)]; 1030 m [ν_s (SO ₂)]
13	KBr	—	549 st	1130 sst,b [ν_{as} (SO ₂)]; 1029 m [ν_s (SO ₂)]

a) UR 20, Angaben in cm⁻¹, ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, b = breit.

b) Einige Verbindungen weisen unterhalb ν_{as} (CTIC) bei etwa 520 cm⁻¹ eine weitere, etwa gleich intensive Bande auf.

c) Mit der Phenylbande bei 1596 cm⁻¹ als Dublett.

d) Lit. [6] 1512 bzw. 965 cm⁻¹ (Nujol).

Im Prinzip dürfte diese Aussage ebenfalls für **12** zutreffen, obwohl aus dem Auftreten der (äußerst intensitätsschwachen) symmetrischen CTIC-Bewegung auf eine Abweichung von der strengen Linearität der Dimethylthalliumgruppe zu schließen ist, sofern nicht Gittereffekte die Ursache darstellen. Für **8** läßt sich der ionische Bau durch die Banden des Dimethylcarbaminat-Anions bestätigen. Betrachtet man die Dimethylaminogruppe als schwingende Einheit, so folgt für das planare Dimethylcarbaminat-Anion die Punktgruppe C_{2v}. Die dafür zu erwartenden sechs infrarotaktiven Schwingungen, ihre Zuordnung und Rasse sind in Tab. 1 enthalten.

Die Spektren von **1–7** sowie **9–11** enthalten außer der antisymmetrischen auch die symmetrische Thallium-Kohlenstoff-Bande, wodurch der gewinkelte Bau der Me₂Tl-Gruppen belegt wird. Für diese Verbindungen ist daraus gleichfalls auf eine kovalente Bindung dieser Gruppen zu schließen.

BONATI, CENINI und UGO schlußfolgern u. a. aus dem Auftreten nur einer C—S-Bande in **4**, auf die Chelatfunktion der Dimethyldithiocarbamatgruppe [6]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß aus der nahezu gleichen Intensität von ν_s und ν_{as} (CTIC) sowie aus der auffallend niedrigen Lage von ν_{as} (CTIC) bei 522 cm⁻¹ ein relativ kleiner CTIC-Bindungswinkel abzuleiten ist. Diese Aussage gilt ebenfalls für **1** und **2** und dürfte hier als Hinweis auf eine (S, N)-Chelatfunktion der Liganden zu werten sein.

Relativ schwierig ist die Zuordnung der Banden im Bereich der ν (NCY)-Schwingungen, da hier Überlagerungen mit den Phenylbanden auftreten. Insgesamt gilt, daß in den Nujolspektren von **1–3**, **6** und **7** nur eine sehr starke NCY-Bande zuzuordnen ist, die der antisymmetrischen NCY-Schwingung entsprechen dürfte.

¹H-NMR-Spektren

In Tab. 2 sind die NMR-Daten von **1**–**13** zusammengestellt. Sie bestätigen die Zusammensetzung und lassen Aussagen zu den Struktur- und Bindungsverhältnissen zu.

Tabelle 2 ¹H-NMR-Spektren von **1** bis **13**^{a)}^{b)}

Nr.	Lsgm.	τ (TlMe ₂)	² J(TlCH)	τ (NMe ₂) bzw. τ (OEt)
1	C ₆ D ₆	9,25	367	7,41
2	C ₆ D ₆	9,07	360	5,69 q; 8,96 t ^{c)}
3	Toluol-D ₈	9,15	366	7,53 ^{d)}
4	C ₆ D ₆	8,91	364	7,13
5	Toluol-D ₈	8,94	364	7,12
6	Toluol-D ₈	9,14	391	7,45
7	Toluol-D ₈	9,14	384	6,01 q; 8,95 t ^{c)}
8	D ₂ O	8,34	404	6,79
9	Toluol-D ₈	9,17	392	7,53; 7,70
10	Toluol-D ₈	9,16	391	7,52; 7,74
11	Toluol-D ₈	9,13	393	7,51; 7,71
12	D ₂ O	8,52	407	6,94
13	D ₂ O	8,35	404	6,85

^{a)} Varian HA-100, τ -Werte auf TMS bezogen, Kopplungskonstanten in Hz;

t = Triplett, q = Quartett.

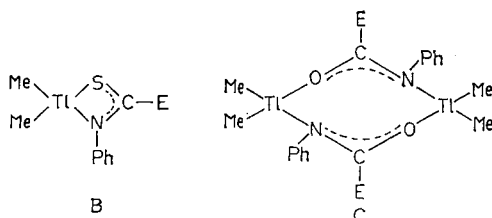
^{b)} Phenylmultipletts bei 2,7–3,3 τ .

^{c)} J(HH) etwa 7 Hz.

^{d)} NMe bei 7,15 τ .

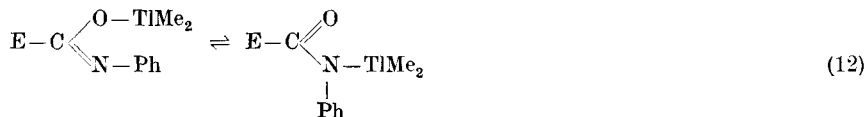
Die im Festzustand ionisch gebauten Verbindungen **8**, **12** und **13** dissoziieren in wäßriger Lösung. Der hohe Wert der Kopplungskonstanten ²J(TlCH) und die geringe Abschirmung der Methylprotonen am Thalliumatom [8] bestätigen diese Feststellung ebenso wie Leitfähigkeitsmessungen an **12** und **13** in Wasser ($\lambda_{\infty} = 218$ bzw. $199 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Nach allem sind **12** und **13** in struktureller Hinsicht den vergleichbaren Verbindungen R₂TlO₂SR', Me₂TlO₃SR und (Me₂Tl)₂SO₄ an die Seite zu stellen [2, 3, 9, 10].

Einschiebungsprodukte S-haltiger Heterocumulene **1**–**5** weisen um etwa 20 Hz kleinere ²J(TlCH)-Werte auf als die des Phenylisocyanates **6** und **7**. Durch Untersuchungen von OKAWARA und Mitarb. [11] ist bekannt, daß generell Verbindungen mit Tl–S-Bindungen geringere Kopplungskonstanten haben, als vergleichbare Verbindungen mit Tl–O-Bindungen. Für **1**–**5** kann somit eine Bindung des Thalliums am Schwefelatom angenommen werden, wie es auch als Folge der hohen Thiophilie dieses Metalls zu erwarten war. Auf Grund der Ähnlichkeit der NMR-Parameter von **4**, für das die Chelatfunktion des Dithiocarbamat-Liganden



als hinreichend gesichert angesehen werden kann [6] sowie **1** und **2**, möchten wir für diese in Benzol monomer löslichen Verbindungen die Chelatstruktur B vorschlagen, obwohl die Beweisführung nicht zwingend ist. Man darf jedoch annehmen, daß im Falle dreibindiger Thalliumatome in **1** und **2** signifikante Unterschiede der Kopplungskonstanten zu **4** auftreten würden.

Für die Einschiebungsprodukte des Phenylisocyanates **6** und **7** wäre nach Gl. (12) prinzipiell eine 1/3-Verschiebung der Dimethylthalliumgruppe zwischen dem O- und N-Atom denkbar, wie sie beispielsweise von ISHII und Mitarb. im Falle des Reaktionsproduktes von Dimethylaluminiummethoxid und Phenylisocyanat NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [12].



Die Aufnahme eines Spektrums von **6** im Temperaturbereich von -90 bis $+60^\circ\text{C}$ ergibt keine Signalaufspaltung, so daß Gleichgewicht (12) auszuschließen ist. Man beobachtet lediglich eine Verbreiterung der Signale des Me_2Tl -Dubletts bei tieferen Temperaturen.

Molmassebestimmungen und NMR-Spektren gestatten für **6** und **7** die Acht-ringsstruktur C, die für zahlreiche vergleichbare Verbindungen bestätigt wurde [13].

Die Spektren von **9–11** weisen zwei Signale für die Dimethylaminogruppe auf. Das Hochfeldsignal ist bei **9** sehr schwach, nimmt jedoch über **10** so an Intensität zu, daß es im Falle von **11** drei Protonen entspricht. Dieser Befund spricht für das Vorliegen zweier Verbindungen, wobei der Anteil der zweiten mit zunehmender Einschiebung von PhNCO -Molekeln ansteigt. Diese Verbindungen sollten sich nicht wesentlich unterscheiden, da das Dublett der Me_2Tl -Gruppe keine weitere Aufspaltung erfährt. Denkbar wären cyclisch-lineare Isomere bzw. eine symmetrische oder antisymmetrische Einschiebung der weiteren PhNCO -Moleküle in **6**.

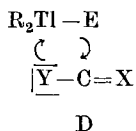
5. Diskussion

Der Begriff der Einschiebungsreaktion wird für viele sehr unterschiedliche Reaktionen verwendet und beinhaltet zunächst keine mechanistischen Aussagen.

Die Thallium-Element-Bindung ist im Sinne $\overset{\delta+}{>\text{Tl}}-\overset{\delta-}{\text{E}}$ polarisiert, wodurch grundsätzlich ein nucleophiler Angriff am Thalliumatom und ein elektrophiler Angriff an E ermöglicht wird. Die Heterocumulene sowie SO_2 und SO_3 stellen polare Reaktionspartner ($\text{X} = \overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{Y}}$, $\text{O}=\overset{\oplus}{\text{S}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$, $\text{O}_2\overset{\oplus}{\text{S}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$) dar, so daß die Einschiebungsreaktionen prinzipiell als nucleophiler Angriff des Y- bzw. O-Atoms am Thalliumatom bzw. als elektrophiler Angriff des C- oder S-Atoms an E zu interpretieren sind. Die Kombination beider Möglichkeiten führt zu einem cyclischen Übergangszustand D (S_{Ei} -Mechanismus), wie er vielfach für vergleichbare Reaktionen kovalenter Organometall-Element-Bindungen postuliert wurde.

Literaturaussagen und eigene Ergebnisse lassen eine größere Reaktionsbereitschaft der $\text{Tl}-\text{N}$ - und $\text{Tl}-\text{O}$ -Bindungen im Vergleich zu den $\text{Tl}-\text{C}$ - oder $\text{Tl}-\text{S}$ -Bindungen erkennen.

Die Ursachen dürften Unterschiede in der Lewis-Acidität der Thalliumatome, im Donatorvermögen von E sowie in den Bindungsenergien der zu brechenden und zu knüpfenden Bindungen sein. Eine Differenzierung dieser Faktoren ist gegenwärtig nicht möglich.



Die Insertionsmolekeln weisen in ihrer Wechselwirkung mit der Thallium-Element-Bindung keine präparativ feststellbaren Reaktivitätsunterschiede auf. Sie reagieren generell rasch und exotherm.

Im Falle der Heterocumulene, die eine C=S-Bindung neben einer C=N- oder C=O-Bindung aufweisen, war auf Grund der ausgeprägten Thiophilie des Thalliums die Bildung einer TI-S-Bindung zu erwarten, was durch die Strukturuntersuchungen der Reaktionsprodukte bestätigt wurde. Die viel diskutierte Frage, ob im Falle einer Isocyanat-Einschiebung die Addition an der C=O- oder C=N-Gruppe stattfindet, ist aus der Sicht des Reaktionsproduktes irrelevant, wenn eine Brückenfunktion des gebildeten Liganden nach B resultiert.

6. Experimenteller Teil

1. Darstellung von 1–8. Zu einer benzolischen Lösung des Dimethylthallium-dimethylamids [14] bzw. -äthoxids [15] tropft man langsam und unter gutem Rühren die entsprechende Menge des Heterocumulens, das ebenfalls in Benzol gelöst ist. Für die Darstellung von 5 und 8 werden COS bzw. CO₂ gasförmig in die benzolische Lösung des Me₂Tl–NMe₂ eingeleitet. Nach 2 Stdn. weiteren Rührens wird das Lösungsmittel entweder i. Vak. abgezogen und der Rückstand umkristallisiert (1, 2, 4, 6, 7) oder der anfallende Niederschlag in der Siedehitze gelöst und nach vorsichtiger Zugabe von n-Hexan bis zur Löslichkeitsgrenze in der Kälte zur Kristallisation gebracht (3). 5 und 8 können unmittelbar aus dem Reaktionsansatz abfiltriert werden (Einzeldaten, Elementaranalysen und Molmasse-Bestimmungen Tab. 3).

2. Umsetzung von Me₂Tl–NMe₂ und PhNCO in den Molverhältnissen 1/2, 1/3 und 1/4. Zu der benzolischen Lösung von Me₂Tl–NMe₂ tropft man das mit Benzol verdünnte PhNCO. In exothermer Reaktion fallen 9–11 als farblose, feinkristalline Substanzen aus und werden nach einigen Stdn. weiteren Rührens abfiltriert. 9–11 lassen sich aus viel Benzol umkristallisieren und weisen keinen scharfen Schmelzpunkt auf. Ab etwa 150°C sind bereits Veränderungen an den Kristallen zu beobachten; die unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung verlaufende Zersetzung ist bei 9 um 268°C, bei 10 und 11 um 195°C beendet.

3. Umsetzung von Me₂Tl–NMe₂ mit SO₂ und SO₃. 12 und 13 werden als farblose Niederschläge erhalten, wenn man SO₂ bzw. SO₃ in eine benzolische Lösung von Me₂Tl–NMe₂ leitet. Die Reaktion verläuft exotherm, so daß zu Beginn gekühlt wird. 12 und 13 werden abfiltriert und aus abs. Pyridin/Dioxan umkristallisiert (Einzeldaten Tab. 3).

4. Katalytische Trimerisierung von PhNCO. 10 g PhNCO in etwa 100 ml Benzol werden mit 0,5 g Me₂Tl–NMe₂, Me₂Tl–OEt bzw. Me₃Tl versetzt. Die Trimerisierung verläuft exotherm und praktisch quantitativ. (PhNCO)₃ wird abfiltriert und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Fp. 284–285°C (Lit. [16]) 285°C, IR (Nujol): ν (C=N) 1716 cm^{−1}.

Analysen: C₂₁H₁₅N₃O₃ (357,37), C: 71,02 (ber. 70,58); H: 4,32 (4,23); N: 12,03 (11,76).

Unter analogen Reaktionsbedingungen oder in der Siedehitze ist im Falle von Me₂Tl–SPh keine Reaktion zu beobachten.

Tabelle 3 Einzeldaten zur Darstellung von 1–13, Elementaranalysen, Molmassebestimmungen

Nr.	g Me ₂ Tl-E (ml Benzol)	g unges. Verb. (ml Benzol)	g Ausb. (% d. Th.)	Fp. [°C] (Lösungs- mittel)	Summen- formel Molmasse [gef./ber.]	Acid. Titr. [%]	Elementaranalysen [gef./ber.]			
							C	H	N	Tl
1	11,2 (30)	5,3 (20)	10,5 (63,1)	154–157 (Toluol)	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ STl 413/413,71	100,5	32,01 31,94	4,09 4,14	7,16 6,77	48,9 49,39
2	7,5 (20)	3,5 (20)	5,0 (44,9)	130–131 (Methylcyclo- hexan)	C ₁₁ H ₁₆ NOSTl 431/414,69	98,9	32,07 31,86	3,85 3,88	3,75 3,37	48,9 49,28
3	8,2 (30)	2,2 (20)	4,2 (40,6)	84–86 —	C ₆ H ₁₃ N ₂ STl —/351,63	101,0	20,20 20,49	4,63 4,30	7,56 7,96	58,0 58,12
4	4,8 (20)	1,3 (10)	3,4 (55,6)	170–172 ^a (Benzin, 120)	— ^a)	—	—	—	—	—
5	6,7 (170)	COS-Gas	4,4 (54,0)	198–202 (Aceton)	C ₅ H ₁₂ NOSTl —/338,59	—	17,81 17,74	3,66 3,57	3,88 4,14	60,0 60,36
6	13,1 (30)	5,5 (20)	11,4 (61,0)	138–142 (Methylcyclo- hexan)	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ OTl 810/397,64	99,5	33,61 33,23	4,25 4,30	7,07 7,04	51,0 51,40
7	2,5 (40)	1,06 (20)	2,5 (70,1)	174–177 (Benzol)	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ Tl —/398,63	100,5	33,02 33,14	3,97 4,05	3,33 3,52	51,2 51,27
8	2,3 (50)	CO ₂ -Gas	1,8 (67,6)	265–270 (Zers ab 220)	C ₅ H ₁₂ NO ₄ Tl —/322,53	100,8	18,60 18,62	3,81 3,75	4,01 4,34	63,5 63,37
9	3,8 (30)	3,3 (20)	5,3 (75,2)	s. Text	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ Tl —/516,76	—	41,87 41,84	3,95 4,29	7,73 8,13	40,1 39,55
10	4,7 (100)	6,1 (50)	8,8 (82,0)	s. Text	C ₂₅ H ₃₇ N ₄ O ₅ Tl —/635,89	—	47,03 47,22	3,78 4,28	8,72 8,81	32,5 32,14
11	3,7 (100)	6,4 (50)	9,8 (97,7)	s. Text	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄ Tl —/755,01	—	50,45 50,91	4,19 4,27	8,89 9,28	26,59 27,07
12	10,8 (400)	SO ₂ -Gas	7,1 (53,45)	> 300 (Py/Diox)	C ₄ H ₁₂ NO ₂ STl —/342,58	—	14,02	3,53	4,09	59,66
13	7,4 (200)	SO ₃ -Gas	5,6 (58,8)	> 300 (Py/Diox)	C ₄ H ₁₂ NO ₂ STl —/358,58	—	13,40	3,37	3,91	56,99

a) Lit. 172–173°C in Benzol monomer.

5. Umsetzung von 3 bzw. 6 mit H₂O. 4,8 g 3 bzw. 9,3 g 6 werden 10 Stdn. in einem Methanol/Wasser-Gemisch gerührt und anschließend die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird für die Hydrolyse von 3 aus Benzol/Hexan, für 6 aus Ligroin umkristallisiert.

Hydrolyse von 3: Ausb. 1,1 g (68,2%), Fp. 81–82°C.

Analysen: C₄H₁₀N₂S (118,20); C: 40,99 (ber. 40,65); H: 8,48 (8,53); N: 24,15 (23,70).

IR (Nujol): ν (C=N) 1544 cm⁻¹ (st, b).

NMR (C₆D₆): 7,38 τ (NMe₂).

Hydrolyse von 6: Ausb. 3,2 g (83,3%), Fp. 132°C (Lit. [17] 132°C).

Analysen: C₉H₁₂N₂O (164,21); C: 66,18 (ber. 65,83); H: 7,20 (7,37); N: 17,19 (17,06).

IR (CHCl₃): ν (C=O) 1674 cm⁻¹ (sst, b) (Lit. [18] 1680 cm⁻¹) ν (N–H) 3472 cm⁻¹ (m) (Lit. [18] 3405 cm⁻¹).

NMR (C₆D₆): 7,73 τ (NMe₂) (Lit. [18] 6,93), um 2,83 τ (Ph).

Das Signal des NH-Protons wurde, wie auch in der Literatur beschrieben [18], nicht gefunden.

6. Umsetzung von 1, 6 und 7 mit MeJ. Die Umsetzungen erfolgen durch 10–15stdg. Rühren der Reaktanden in benzolischer Lösung bei 40–60°C. Es wird vom ausgefallenen Me₂TlJ [Fp. (Zers.) 264–265°C (H₂O); Lit. [19] 261–265°C] abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

6,4 g 1 und 2,1 g MeJ in 50 ml Benzol ergeben 2,1 g (69,9%) N,N-Dimethyl-N'-phenyl-S-methylisothioharnstoff vom Kp. 114°C/1,5 Torr (Lit. [20] 154–155°C/12 Torr).

Analysen: C₁₀H₁₄N₂S (194,30); C: 62,03 (ber. 61,82); H: 7,45 (7,26); N: 14,74 (14,42).

IR [CHCl₃]: ν (C=N) 1586 cm⁻¹ (sst, b).

NMR (C₆D₆): 7,18 τ (NMe₂), 8,28 τ (SMe).

Analog ergaben 5,2 g **6** und 1,9 g MeJ in 30 ml Benzol 1,84 g (78,9%) N,N-Dimethyl-N'-phenyl-O-methyl-isoharnstoff vom Kp. 104–105°C/2,5 Torr.

Analysen: $C_{10}H_{14}N_2O$ (178,24); C: 67,46 (ber. 67,39); H: 7,54 (7,92); N: 15,70 (15,72).

IR (CCl_4 : ν (C=N) 1664 cm^{-1} (sst, b).

NMR (C_6D_6): 7,55 τ (NMe_2), 6,93 τ (OMe).

6,1 g **7** und 2,3 g MeJ ergeben in 50 ml Benzol außer 4,2 g Me_2TIJ 1,2 g (43,8%) N-Phenyl-carbonimidsäure-O-methyl-O'-äthylester vom Kp. 115–116°C/10 mm (Lit. [21] 120–123°C/13 mm).

Analysen: $C_{10}H_{13}NO_2$ (179,22); C: 67,23 (ber. 67,02); H: 7,29 (7,31); N: 7,44 (7,82).

NMR (C_6D_6) 9,0 τ (Triplet) (OEt); 5,96 τ (Quartett) (OEt); 6,89 τ (OMe); um 2,9 τ (Ph).

7. Umsetzung von Dimethylthallium-dimethylcarbonat **8** mit CS_2 . 5,2 g **8**, suspendiert in 100 ml Benzol, werden bei Raumtemperatur 10 Stdn. mit 1,2 g CS_2 umgesetzt. Nachfolgend wird das Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzin (Kp. 120°C) umkristallisiert. Ausb.: 4,25 g (74,3%) **4**. Fp. und Misch.-Fp. (Zers.) 170–172°C.

Den Herren Dr. R. HERZSCHUH, Leipzig, Doz., Dr. A. ZSCHUNKE und Dr. KOLBE, Halle, danken wir für die Aufnahme der Massen-, NMR- und IR-Spektren. Prof. Dr. A. TZSCHACH schulden wir Dank für sein Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- [1] A. G. LEE, The Chemistry of Thallium, Elsevier, Amsterdam 1971; dort weitere Literaturzitate.
- [2] A. G. LEE, J. Chem. Soc. **A** **1970**, 467.
- [3] H. OLAPINSKI, J. WEIDLEIN u. H.-D. HAUSEN, J. Organomet. Chem. **64**, 193 (1974).
- [4] A. G. LEE, J. Chem. Soc. **A** **1970**, 2157.
- [5] H. GILMAN u. J. HAIDUC, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5912 (1968).
- [6] F. BONATI, S. CENINI u. R. UGO, J. Organomet. Chem. **9**, 395 (1967).
- [7] T. A. GEORGE u. M. F. LAPPERT, J. Organomet. Chem. **14**, 327 (1968).
- [8] J. V. HATTON, J. chem. Phys. **40**, 933 (1964).
- [9] G. B. DEACON u. V. N. GARG, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 717 (1970); Aust. J. Chem. **26**, 2355 (1973).
- [10] H. OLAPINSKI u. J. WEIDLEIN, J. Organomet. Chem. **54**, 87 (1973).
- [11] H. KUROSAWA u. R. OKAWARA, Organomet. Chem. Rev. **A** **6**, 65 (1970); dort weitere Literaturzitate.
- [12] T. HIRABAYASHI, S. SABAKIBARA u. Y. ISHII, J. Organomet. Chem. **32**, C5 (1971).
- [13] J. WEIDLEIN, J. Organomet. Chem. **49**, 257 (1973); dort weitere Literaturzitate.
- [14] B. WALTHER u. K. THIEDE, J. Organomet. Chem. **32**, C7 (1971).
- [15] R. C. MENZIES, J. Chem. Soc. **1930**, 1571.
- [16] R. STOLLE, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 1125 (1908).
- [17] W. MICHLER u. C. ESCHERICH, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1163 (1879).
- [18] T. HIRABAYASHI, H. IMEDA, K. ITOH, S. SAKAI u. Y. ISHII, J. Organomet. Chem. **19**, 299 (1969).
- [19] R. J. MEYER u. A. BERTHEIM, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 2051 (1904).
- [20] J. v. BRAUN, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 3368 (1902).
- [21] E. KÜHLE, Angew. Chem. **81**, 18 (1969).

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1975.

Anschr. d. Verf.: Doz. Dr. B. WALTHER, R. MAHRWALD, C. JAHN u. W. KLAR, Sektion Chemie d. Univ., DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16