

## DARSTELLUNG VON DIMETHYLTHALLIUM-, -ZINN- UND -BLEIVERBINDUNGEN DURCH ANIONENAUSTAUSCH MIT THALLIUM(I)-SALZEN

U. KNIPS und F. HUBER \*

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. September 1975)

### Summary

Various dimethylthallium compounds  $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$  ( $\text{X} = \text{OCOCH}_3^-$ ) and  $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{malonate, succinate, maleate, fumarate, CO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), of which some have not yet been described, were prepared in high yields (>80%) by anion exchange from  $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$  and the appropriate thallium(I)-compound. With thallium(I)-compounds the exchange reaction led to higher yields and was more convenient than the two-step  $\text{Ag}_2\text{O}$  method, which is normally used for the preparation of the acetate. In the same manner  $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Sn, Pb}$ ) and  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOCOCH}_3]_2\text{O}$  were prepared.

### Zusammenfassung

Eine Reihe von teils noch nicht beschriebenen Dimethylthalliumverbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$  ( $\text{X} = \text{OCOCH}_3^-$ ) bzw.  $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Malonat, Succinat, Maleat, Fumarat, CO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) konnten mit hohen Ausbeuten (>80%) durch Anionenaustausch aus  $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$  und der entsprechenden Thallium(I)-Verbindung dargestellt werden. Bei Benutzung von Thallium(I)-Verbindungen führt die Austauschreaktion zu höheren Ausbeuten und ist bequemer durchzuführen als die zweistufige  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Methode, die üblicherweise zur Darstellung des Acetats angewendet wird. Auf gleiche Weise liessen sich  $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Sn, Pb}$ ) und  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOCOCH}_3]_2\text{O}$  darstellen.

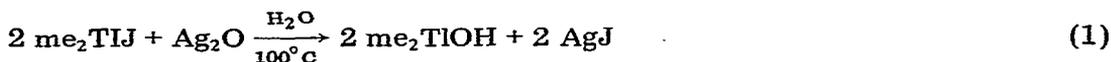
### Einleitung

Diorganothalliumverbindungen  $\text{R}_2\text{TlX}$  werden sehr häufig durch Anionenaustausch aus  $\text{R}_2\text{TlHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br, J}$ ) mit  $\text{AgX}$  dargestellt [1]; dabei wird in den meisten Fällen  $\text{R}_2\text{TlHal}$  zunächst mit feuchtem Silberoxid in  $\text{R}_2\text{TlOH}$  umgewandelt und dieses dann mit der entsprechenden Säure  $\text{HX}$  neutralisiert. Bei

Versuchen,  $\text{me}_2\text{TlOAc}$  ( $\text{me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{OAc}^*$ ) auf diese Weise herzustellen, erhielten wir meist nur unbefriedigende Ausbeuten und fanden daraufhin, dass der Anionenaustausch mittels TIX vollständiger, bequemer und zeitsparender abläuft. Neben  $\text{me}_2\text{TlOAc}$  konnten wir mit diesem im Prinzip schon lange bekannten [2], jedoch nur selten genutzten Verfahren auch einige neue Dimethylthalliumverbindungen gewinnen; es liess sich auf die Darstellung des  $\text{me}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$  und des in wasserfreier Form bislang unbekanntes  $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$  übertragen.

### Ergebnisse und Diskussion

Dimethylthalliumacetat,  $\text{me}_2\text{TlOAc}$ , und andere Dimethylthalliumcarboxylate wurden zuerst durch Umsetzung von  $\text{me}_2\text{TlOH}$  (bzw. auch von Carbonat, das durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme leicht aus  $\text{me}_2\text{TlOH}$  hervorgeht) mit den entsprechenden Carbonsäuren dargestellt [3–5].  $\text{me}_2\text{TlOH}$  wird aus  $\text{me}_2\text{TlJ}$  [6] gemäss Gl. 1 gewonnen [1,7,8].



Als Gesamtausbeute an  $\text{me}_2\text{TlOAc}$  wurde 69.56% d. Th., bezogen auf  $\text{me}_2\text{TlJ}$ , angegeben [3]; über Ausbeuten bei Verwendung von  $\text{me}_2\text{TlCl}$  bzw.  $\text{me}_2\text{TlBr}$  wurden keine Angaben gemacht. Früher war schon berichtet worden, dass  $\text{me}_2\text{TlCl}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  ausserordentlich schlecht [6] bzw. gar nicht [9] reagiert. Wir konnten  $\text{me}_2\text{TlOAc}$  nach der obigen Methode, ausgehend von  $\text{me}_2\text{TlBr}$ , nur in Ausbeuten unter 60% erhalten. Ursachen dieser unbefriedigenden Ausbeuten sind in der Schwerlöslichkeit von  $\text{me}_2\text{TlHal}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Wasser und in den zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit erforderlichen hohen Temperaturen zu suchen. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden und  $\text{me}_2\text{TlOAc}$  lässt sich einfach und sehr rein in einer Stufe darstellen, wenn man  $\text{me}_2\text{TlHal}$  anstelle mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit dem in organischen Solventen gut löslichen  $\text{TlOAc}$  in Methanol umsetzt. Ausgehend von  $\text{me}_2\text{TlBr}$  liessen sich z.B. so Ausbeuten von ca. 90% erzielen.

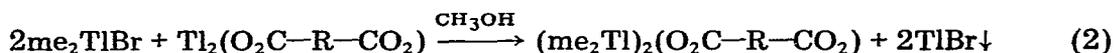
Ein Überschuss an  $\text{TlOAc}$  (bei Verwendung des unlöslichen  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist bis zum dreifachen der stöchiometrischen Menge erforderlich) ist nicht notwendig; es ist sogar angebracht,  $\text{me}_2\text{TlHal}$  in geringem Überschuss vorzulegen, um die völlige Umsetzung des löslichen  $\text{TlOAc}$  zu gewährleisten.

Ganz entsprechend gelingt die Darstellung von wasserfreiem und bisher nicht beschriebenem  $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$  aus  $\text{me}_2\text{PbCl}_2$  und  $\text{TlOAc}$  in Methanol in ca. 95%iger Ausbeute. Diese Verbindung ist, allerdings nur in Form des Hydrats  $\text{me}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch durch Neutralisieren des Hydroxids, jedoch mit den oben geschilderten Nachteilen, zugänglich [10].

Dimethylzinndiacetat ist in entsprechender Weise darstellbar, jedoch nur bei völligem Feuchtigkeitsausschluss. Wegen des dazu erforderlichen apparativen Aufwands bietet diese Methode keinen entscheidenden Vorteil gegenüber der bisher verwendeten [11]. Dagegen gestaltet sich die Darstellung von Tetramethyl-1,3-Bisacetoxystannoxan ( $\text{me}_2\text{SnOAc})_2\text{O}$  sehr einfach, wenn man  $\text{me}_2\text{SnCl}_2$  mit  $\text{TlOAc}$  in wässrigem Methanol als Lösungsmittel umsetzt.

\*  $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Auch mit Thallium(I)-Verbindungen, die nur eine geringe Löslichkeit in Methanol aufweisen, lässt sich die Austauschreaktion in diesem Lösungsmittel durchführen. So konnten die in Tab. 1 aufgeführten  $\alpha,\omega$ -Dicarboxylate dargestellt werden. Mit Ausnahme des Fumarats, das schon früher auf analoge Weise in siedendem Wasser in geringer Ausbeute dargestellt werden konnte [5], handelt es sich um bislang nicht beschriebene Verbindungen, die sich ausser in Wasser recht gut in Methanol lösen. Am Ende der Umsetzung liegt daher gemäss Gl. 2 eine reine Lösung des Organothalliumcarboxylats in Methanol vor, aus der sich



dieses in über 80%iger Ausbeute leicht sehr rein kristallisieren lässt.

Die analoge Präparation des Dimethylthalliumcarbonats scheiterte zunächst an der Unlöslichkeit von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  in Methanol; die Umsetzung liess sich jedoch in wässriger Lösung bei  $60^\circ\text{C}$  hinsichtlich der Ausbeute (82%) in befriedigender Weise durchführen, doch es war eine Abtrennung von nicht umgesetztem  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  durch Umkristallisation aus Methanol erforderlich. In siedendem Wasser betrug die Ausbeute nur ca. 50%; offensichtlich wird unter diesen Bedingungen die  $\text{me}_2\text{Tl}$ -Gruppierung durch das basische Agens während der Anionenaustauschreaktion nukleophil abgebaut. Die hohen Verluste bei der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Methode und bei der früheren Darstellung des Dimethylthalliumfumarats [5] lassen sich auf gleiche Weise erklären.

Das bisher unbekannte Dimethylthalliumthiosulfat konnte aus  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{me}_2\text{TlBr}$  trotz deren Schwerlöslichkeit bereits beim Rühren in Wasser bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Umsetzung war, wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorging, nahezu vollständig.

Das Dimethylthalliumthiosulfat enthält Kristallwasser, welches über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator nicht zu entfernen ist. DTA/TG-Untersuchungen ergaben, dass die Verbindung langsam zwischen  $62$  und  $115^\circ\text{C}$  ein Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit verliert und sich bei  $210^\circ\text{C}$  zu zersetzen beginnt. Trotz dieser im festen Zustand beachtlichen thermischen Stabilität führten Darstellungsversuche in kochendem Wasser unter Schwarzfärbung zu merklichem Zerfall. Durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes im Vakuum auf  $120^\circ\text{C}$  unter Schutzgas lässt sich die kristallwasserfreie Verbindung darstellen, deren gelbliche Färbung allerdings auf eine teilweise Zersetzung hindeutet.  $(\text{me}_2\text{Tl})_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist in kaltem Wasser wesentlich besser löslich als  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , so dass es als Ausgangsverbindung zur Darstellung empfindlicher löslicher Thiosulfate aus Halogeniden vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Die Kopplungskonstanten  $J(^{205}\text{Tl}-\text{CH}_3)$  der neu dargestellten Verbindungen  $(\text{me}_2\text{Tl})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\alpha,\omega$ -dicarboxylat) in  $\text{D}_2\text{O}$  entsprachen mit 408 Hz den bei  $\text{me}_2\text{TlNO}_3$  und  $\text{me}_2\text{TlClO}_4$  gefundenen Werten (407 bzw. 406 Hz) [12]. Dies und auch die IR-Daten lassen auf einen ionischen Aufbau mit linearem C-Tl-C-Gerüst schliessen; das Alternativverbot war streng eingehalten, d.h.  $\nu_{\text{as}}(\text{TlC}_2)$  war nur IR-aktiv,  $\nu_{\text{sym}}(\text{TlC}_2)$  war nur Raman-aktiv.  $\nu_{\text{as}}(\text{TlC}_2)$  ( $555\text{ cm}^{-1}$ , bei allen Verbindungen) lag in dem für ionische  $\text{me}_2\text{Tl}$ -Verbindungen charakteristischen Bereich  $>550\text{ cm}^{-1}$  [12].

TABELLE 1

## AUSBEUTEN UND C,H-ANALYSEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung (me = CH <sub>3</sub> )	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Fp. (°C)	Analysenwerte gef. (ber.) (%)	
			C	H
Me <sub>2</sub> TlOCOCH <sub>3</sub>	90	293 <sup>b,c</sup>	16.23 (16.37)	3.07 (3.09)
me <sub>2</sub> Pb(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	94	178-180	20.21 (20.28)	3.22 (3.40)
(me <sub>2</sub> SnOCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	91	244 <sup>b,d</sup>	22.45 (22.26)	4.24 (4.20)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> = Malonat	80	235 <sup>b</sup>	14.65 (14.73)	2.30 (2.47)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> = Succinat	85	275 <sup>b</sup>	16.27 (16.43)	2.96 (2.76)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = Maleat	86	230 <sup>b</sup>	16.13 (16.48)	2.77 (2.42)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> = Fumarat	90	250 <sup>b</sup>	16.42 (16.48)	2.54 (2.42)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	82	300 <sup>b</sup>	11.41 (11.37)	2.37 (2.29)
(me <sub>2</sub> Tl) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	83	210 <sup>b,e</sup>	8.08 (8.02)	2.42 (2.36)

<sup>a</sup> Bezogen auf das Ausgangsprodukt me<sub>2</sub>TlBr. <sup>b</sup> Zersetzungstemperatur, im abgeschlossenen Röhrchen beobachtet. <sup>c</sup> Lit. [17] Fp. 293°C. <sup>d</sup> Lit. [11] Fp. 236°C. <sup>e</sup> Zers. der wasserfreien Verbindung (vgl. auch Text).

## Experimentelles

*Darstellung von Dimethylmetallverbindungen durch Anionenaustausch mit Thallium(I)-Salzen*

Ausbeuten und Analysendaten vgl. Tab. 1.

*Dimethylthalliumacetat.* Eine Lösung von TlOAc (13.2 g, 0.05 mol) in 70 ml ca. 40°C warmem Methanol wurde langsam zu einer Aufschlammung von me<sub>2</sub>TlBr [8] (16 g, 0.051 mol) in 50 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wurde 1/2 h unter Rückfluss gekocht und heiss von TlBr abfiltriert. Danach wurde die Lösung soweit eingengt, bis me<sub>2</sub>TlOAc in farblosen Nadeln auskristallisierte.

*Dimethylbleidiacetat.* me<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> [13] (15.6 g, 0.051 mol) und TlOAc (26.3 g, 0.1 mol) wurden in abs. Methanol der obigen Vorschrift entsprechend umgesetzt. Die Reaktionstemperatur soll 40°C nicht überschreiten, um Redistribution des me<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> zu verhindern.

*Dimethylzinndiacetat.* Lösungen von me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> [14] (4.39 g, 20 mmol) und TlOAc (10.54 g, 40 mmol) in je 50 ml abs. Methanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Atmosphäre) unter Zusatz einiger Tropfen HC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt. Anschliessend wurde die me<sub>2</sub>Sn(OAc)<sub>2</sub>-Lösung unter Ar von TlCl getrennt, im Ölpumpenvakuum stark eingengt und der abgeschiedene Feststoff abgenutscht. Ausbeute 63% d. Th. Sn-Gehalt (colorimetrisch [15]: gef. 45.65, ber. 44.48%.

*Tetramethyl-1,3-bisacetoxystannoxan.* Lösungen von me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (1 g, 4.55 mmol) und TlOAc (2.4 g, 9.1 mmol) in Methanol wurden vereinigt und filtriert.

Nach Zusatz einiger ml Wasser wurde eingengt und in der Kälte auskristallisiert.

*Dimethylthalliummalonat, -succinat, -maleat und -fumarat.*  $\text{me}_2\text{TlBr}$  (2.6 g, 8 mmol) und das Thallium(I)-Salz (4 mmol) der entsprechenden Dicarbonsäure wurden in 50 ml Methanol unter Rühren 2–3 h unter Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierte Lösung scheiden sich beim Abkühlen, ggf. nach Einengen, farblose Kristalle ab.

Die Thallium(I)-Carboxylate wurden ausgehend von  $\text{TlOAc}$  bei Raumtemperatur aus methanolischer Lösung durch Zugabe der entsprechenden Säure in Methanol ausgefällt.

*Dimethylthalliumcarbonat.*  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  (5.5 g, 0.01 mol) und  $\text{me}_2\text{TlBr}$  (7.4 g, 0.02 mol) wurden in 100 ml Wasser 2 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde heiss filtriert und die wässrige Lösung im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

*Dimethylthalliumthiosulfat.*  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [16] (1.04 g, 2 mmol) und  $\text{me}_2\text{TlBr}$  (1.3 g, 4 mmol) wurden in 50 ml Wasser 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde filtriert und die Lösung im Vakuum über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingengt. Es bleibt  $(\text{me}_2\text{Tl})_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zurück.

## Dank

Dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 A.G. Lee, *The Chemistry of Thallium*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1971.
- 2 R.C. Menzies, N.V. Sidgwick, E.F. Cutcliffe und J.M.C. Fox, *J. Chem. Soc.*, (1928) 1288.
- 3 A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1922) 36.
- 4 A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1923) 1161.
- 5 R.C. Menzies, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1378.
- 6 R.J. Meyer und A. Bertheim, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 37 (1904) 2051.
- 7 G.B. Deacon, J.H.S. Green und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3411.
- 8 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 9 F.C. Hartwig, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 7 (1874) 298.
- 10 L.C. Willemsens, *Investigations in the Field of Organolead Chemistry*, Lead Zinc Res. Org., New York, 1965.
- 11 Y. Maeda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 247.
- 12 H. Kurosawa, K. Yasuda und R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 861.
- 13 G. Grüttner und E. Krause, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 49 (1916) 1415.
- 14 K.A. Kocheshkov, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 66 (1933) 1661.
- 15 G. Pilloni und G. Plazzogna, *Anal. Chim. Acta*, 35 (1966) 325.
- 16 H. Euler, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 37 (1904) 1074.
- 17 D. Goddard und A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1922) 256.