

DIORGANOTHALLIUM—ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE, R_2Tl-ML_n

BERNHARD WALTHER ^{*}, HARALD ALBERT und ALFRED KOLBE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, Weinbergweg 402, Halle (S), (D.D.R.)
 (Eingegangen den 20. September 1977)

Summary

Diorganothallium transition metal complexes of the general formula R_2Tl-ML_n with $ML_n = M(CO)_2LCp$ ($M = Mo, W$; $L = CO, PPh_3$) are obtained by protolytic reactions, redistribution reactions or by metathetic reactions, and are characterized spectroscopically and by chemical reactions. For $ML_n = Cr(CO)_3Cp$, $Fe(CO)_2Cp$ and $Co(CO)_4$, R_3Tl and $Tl(ML_n)_3$ can always be isolated. In the case of $Me_2Tl-M(CO)_3Cp$ ($M = Mo, W$) variable temperature NMR measurements gave evidence for a symmetrisation—redistribution equilibrium $3 R_2Tl-ML_n \rightleftharpoons 2 R_3Tl + Tl(ML_n)_3$, which generally determines the stability of the diorganothallium transition metal complexes.

Zusammenfassung

Diorganothallium—Übergangsmetall-Komplexe des Typs R_2Tl-ML_n mit $ML_n = M(CO)_2LCp$ ($M = Mo, W$; $L = CO, PPh_3$) werden durch Protolyse- oder Redistributionsreaktionen bzw. durch doppelte Umsetzung synthetisiert und spektroskopisch sowie durch ihr Reaktionsverhalten charakterisiert. Wenn ML_n $Cr(CO)_3Cp$, $Fe(CO)_2Cp$ oder $Co(CO)_4$ repräsentiert, werden dagegen stets R_3Tl und $Tl(ML_n)_3$ isoliert. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen beweisen für $Me_2Tl-M(CO)_3Cp$ ($M = Mo, W$) ein Symmetrisierungs—Redistributions-Gleichgewicht $3 R_2Tl-ML_n \rightleftharpoons 2 R_3Tl + Tl(ML_n)_3$, das generell entscheidend die Stabilität der Diorganothallium—Übergangsmetall-Komplexe bestimmt.

Einleitung

Die Synthese der Dimethylthallium(III)-tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe $Me_2Tl-M(CO)_3Cp$ des Molybdäns und Wolframs [1] im Jahre 1972 hatte gezeigt, dass unter hinreichend schonenden Reaktionsbedingungen zumindest spezielle Diorganothallium—Übergangsmetall-Verbindungen isolierbar sind.

Frühere Versuche zur Synthese solcher Komplexe waren erfolglos geblieben.

Die Literatur enthielt lediglich eine ionogene Verbindung der Zusammensetzung $K(Ph_2Tl)[Fe(CN)_2(C\equiv CPh)NO] \cdot NH_3$ [2].

Hein und Mitarbeiter [3] setzten Ph_2TlOH und $Fe(CO)_5$ um und erhielten einen nicht näher charakterisierten dunkelbraunen Niederschlag. Me_2TlOH und $H_2Fe(CO)_4$ reagieren unter Methanentwicklung zu einer dunkelbraunen Substanz der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(CO)_4FeTlHFe(CO)_4$ [4]. Im Gegensatz zu der üblicherweise unter selektiver Abspaltung eines Organorestes verlaufenden Umsetzung der Triorganothalliumverbindungen mit H-aciden Partnern, führt die Reaktion von Me_3Tl mit $HCo(CO)_4$ [5] bzw. $HMn(CO)_5$ [6] nach Gl. 1 summarisch zur Substitution aller drei Methylgruppen und Bildung der Thallium(III)-tris(metallcarbonyl)-Komplexe.



Die Dimethylthallium-Übergangsmetall-Komplexe Me_2Tl-ML_n werden von den Autoren als instabile, nach Gl. 2 weiterreagierende Intermediäre dieser Umsetzungen diskutiert.



1973 beschrieben Haupt und Neumann [7] die Darstellung des gelben, sich bei $55^\circ C$ zersetzenden $Ph_2Tl-Mn(CO)_5$ aus Ph_2TlCl und $NaMn(CO)_5$ in Diäthyläther. Analoge Umsetzungen mit Dialkylthallium-halogeniden ergaben nicht die Dialkylthallium-pentacarbonylmangan-Komplexe, sondern $Tl[Mn(CO)_5]_3$. In einer Übersichtsarbeit [8] werden als weitere Beispiele dieser Substanzklasse $R_2Tl[V(CO)_6]$ und $R_2Tl[Co(dmgH)_2py]$ ($R = Me, Ph, dmgH_2 = \text{Dimethylglyoxim}$) genannt.

Ausgehend von dieser Situation wird nun über weitere Versuche zur Synthese von Diorganothallium-Übergangsmetall-Komplexen R_2Tl-ML_n und deren Charakterisierung durch spektroskopische Untersuchungen und Reaktivitätsstudien berichtet. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen Aussagen über die $Tl-M$ -Bindung, vor allem ihre Stabilität sowie die Zersetzungswege der Komplexe.

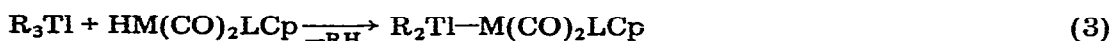
Darstellung der Ergebnisse

Synthesen der Komplexe

Diorganothallium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)- bzw. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-Komplexe des Molybdäns und Wolframs sind nach drei Reaktionstypen zugänglich: (1) Protolysereaktionen; (2) Alkalisalz-Methode; (3) Redistributionsreaktionen.

Umsetzungen von Triorganothalliumverbindungen mit den Übergangsmetallhydriden des Molybdäns und Wolframs führen in einer Protolysereaktion gemäß Gl. 3 unter Substitution eines Organorestes am Thalliumatom zu den Diorganothallium-Übergangsmetall-Komplexen I–VIII.

Die Synthesen von I–IV werden unter Lichtausschluss bei tiefen Temperaturen (I und II $-78^\circ C$; III und IV $-50^\circ C$) ausgeführt, indem zu intensiv gerührten Lösungen von R_3Tl in Methylenchlorid vorgekühlte Lösungen des Übergangs-



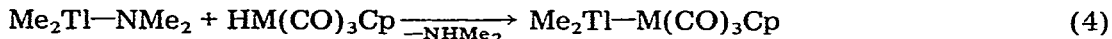
(I–VIII)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
M	Mo	Mo	W	W	Mo	Mo	W	W
R	Me	Et	Me	Et	Me	Ph	Me	Ph
L	CO	CO	CO	CO	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃

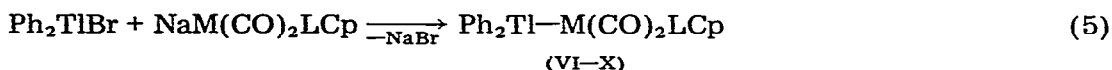
metallhydrides (Molverhältniss 1 : 1) im gleichen Lösungsmittel zugegeben werden. Die Alkanentwicklung verläuft spontan, aus den orange gefärbten Lösungen lassen sich I–IV mit vorgekühltem n-Hexan analysenrein ausfällen.

Bei der analogen Umsetzung von Me_3Tl mit $\text{HCr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ erfolgt ebenfalls Methanentwicklung, jedoch ist der gewünschte Komplex weder zu isolieren noch spektroskopisch nachzuweisen. Im Reaktionsansatz lässt sich auch nach der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 NMR-spektroskopisch nur Me_3Tl feststellen.

Die Synthesen der triphenylphosphan-substituierten Komplexe V–VIII erfordern vergleichsweise höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten (V und VII $-25^\circ\text{C}/30$ min; VI und VIII $+25^\circ\text{C}/2$ Stdn.). I und III sind ebenfalls aus $(\text{Me}_2\text{Tl}-\text{NMe}_2)_2$ und $\text{HM}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in Hexan bei -78°C gemäss Gl. 4 erhältlich. Die Reaktionen führen nicht unmittelbar zu analysenreinen Produkten, so dass die Synthese aus Trimethylthallium günstiger ist.



$\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ reagiert gleichfalls mit Ph_3Tl . Jedoch konnte auch bei vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen kein $\text{Ph}_2\text{Tl}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ erhalten werden. Setzt man dagegen Ph_2TlBr mit den Natriumverbindungen der Carbonylmetallat-Anionen in Diglyme um, so lassen sich die nach Gl. 5 gebildeten Komplexe VI, VIII, IX und X isolieren. Andere Lösungsmittel führten nicht zum Erfolg; bei der Reaktion von Ph_2TlBr und $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in THF oder Äther bildet sich $\text{Tl}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$.



(VI–X)

	VI	VIII	IX	X
M	Mo	W	Mo	W
L	PPh ₃	PPh ₃	CO	CO

Im Falle von VI und VIII sind Ausbeuten und Reinheit der Substanzen nach der Alkalisalz-Methode geringer als bei der Synthese durch Protolysereaktion nach Gl. 3. IX zersetzt sich nach der Isolierung bei Raumtemperatur in wenigen Minuten, so dass zur Charakterisierung lediglich das IR-Spektrum der Diglyme-Lösung diente, während X hinreichend stabil ist.

Versuche zur Darstellung der Dimethylthallium–Übergangsmetall-Komplexe I, III, V und VII nach der Alkalisalz-Methode in THF, Glyme oder Diglyme blieben erfolglos. Nach mehrtägigem Rühren der Reaktionsansätze bei Raum-

temperatur wurde das Dimethylthalliumbromid praktisch quantitativ zurückgewonnen.

Die Synthese von III durch Redistributionsreaktion aus $\text{Tl}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ und Me_3Tl in Methylenchlorid bei -78°C nach Gl. 6 zeigt prinzipiell eine weitere Synthesever variante für Diorganothallium-Übergangsmetall-Komplexe auf, deren Reichweite und Grenzen jedoch noch nicht abgesteckt wurden.

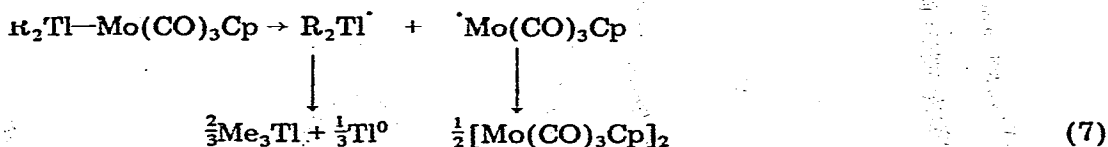


Eigenschaften

I–IV, IX und X sind extrem luft- und lichtempfindliche kristalline, intensiv gelbe Substanzen, die sich bei Lagerung in Abhängigkeit von der Temperatur unter Rotfärbung (Bildung von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$) zersetzen. Bei -78°C unter Lichtausschluss ist eine längere Aufbewahrung ohne wesentliche Zersetzung möglich. Die ebenfalls kristallinen, intensiv gelben triphenylphosphan-substituierten Komplexe sind dagegen wesentlich stabiler gegenüber Luft- und Lichteinwirkung, so dass eine Lagerung bei 0°C ohne erkennbaren Zerfall möglich ist. I–X schmelzen unter Zersetzung, wobei die Wolfram- gegenüber den Molybdänverbindungen generell höhere Zersetzungspunkte aufweisen. Während bei den vergleichbaren Organoquecksilber- [9] und Triorganoblei-Komplexen [10] die Phenylverbindungen höhere Zersetzungspunkte als die Alkylderivate besitzen, wird für die Diorganothallium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-Verbindungen der umgekehrte Trend beobachtet. Im Falle der triphenylphosphan-substituierten Komplexe V–VIII sind dagegen die Phenyl- gegenüber den Methylderivaten stabiler. I–VIII und X sind in n-Hexan und Cyclohexan schwerlöslich, während sie sich in Benzol, THF und CH_2Cl_2 mit roter Farbe gut lösen. Diese Lösungen sind bei Raumtemperatur zersetzlich. Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich CH_2Cl_2 unterhalb -50°C . Bei Abkühlung erfolgt eine deutliche reversible Farbaufhellung der Lösungen von rot nach gelb-orange. Bei sorgfältiger Arbeitsweise lassen sich in Benzol kryoskopische Molmassebestimmungen ausführen. Die Ergebnisse belegen den monomeren Bau der Komplexe in Lösung.

Die leichte Zersetzlichkeit gehört zu den typischen Eigenschaften dieser Komplexe. Dies gab Anlass für die Untersuchung der dabei ablaufenden Vorgänge.

Die langsame thermische Zersetzung von I im Festzustand unter Vakuum (50 – 60°C , 3 Stdn.) ergab 43% Me_3Tl , 65% Tl , 80% $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ sowie in Spuren $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Die gleichen Produkte resultieren, wenn I mehrere Wochen unter Lichtausschluss bei 0°C aufbewahrt wird. III zersetzt sich analog, aber mit geringerer Zerfallsgeschwindigkeit. Als Reaktionsablauf postulieren wir eine primäre, homolytische Spaltung der Thallium-Übergangsmetall-Bindung nach Gl. 7, wobei die Radikale $\text{Me}_2\text{Tl}^\cdot$ und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}^\cdot$ in bekannter Weise weiterreagieren. Inwieweit auch eine Homolyse der $\text{Tl}-\text{C}$ -Bindungen erfolgt, kann nicht entschieden werden.



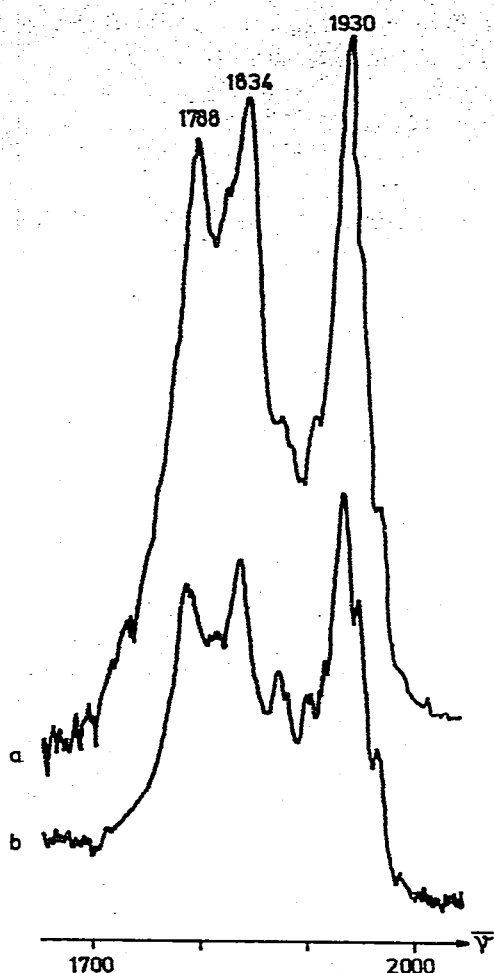


Fig. 1. Carbonylbanden von $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (III) im Nujolspektrum; (a) frische Präparation; (b) nach einer Stunde.

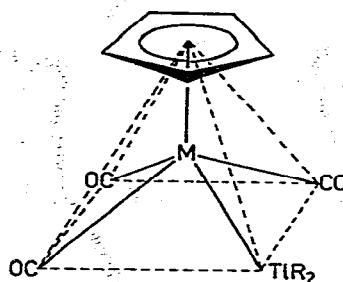


Fig. 2. Strukturvorschlag für $\text{R}_2\text{Tl}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

^1H -NMR-Untersuchungen

Tabelle 2 enthält die ^1H -NMR-Daten von I–IV sowie Me_3Tl und Et_3Tl [14]. Die Spektren sind stark reversibel temperaturabhängig. Unterhalb -50°C treten die Signale des Dubletts der Dimethylthalliumgruppe als scharfe Peaks auf. Mit steigender Temperatur werden sie breiter und flacher, bei $+32^\circ\text{C}$ sind sie nahezu unerkennbar. Gleichzeitig steigt die chemische Verschiebung nach höherem Feld an, während $^2J(\text{TlCH})$ kleiner wird. Die Temperaturabhängigkeit der Spektrenparameter von I, III und Me_3Tl ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die ^1H -Kerne des Cyclopentadienylliganden ergeben bei tiefen Temperaturen ein Singulett. Es beweist die η^5 -Form und freie Rotation dieses Liganden um die C_5 -Achse. Bei steigenden Temperaturen verschiebt sich das Signal nach höherem Feld. Für III wurden folgende τ -Werte gefunden: -92°C 4.50, -10°C 4.60, $+32^\circ\text{C}$ 4.62.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON I–IV, Me₃Tl UND Et₃Tl (CD₂Cl₂-Lösung)

	$\tau(\text{TlR}_2)^a$			$^2J(\text{TlCH})$	$^3J(\text{TlCCH})$	$\tau(\text{Cp})^b$	T (°C)
	Tl–CH ₃	Tl–CH ₂ –CH ₃	Tl–CH ₂ –CH ₃				
I	8.80 ^c			271 ^c		4.68	–70
II		8.04	8.18	249	529	4.71	–80
III	8.89 ^d			274 ^d		4.68	–74
IV		8.09	8.38	310	627	4.68	–10
Me ₃ Tl ^e	9.48			251			–85
Et ₃ Tl ^e		8.71	8.21	198	396		–85

^a Lock CH₂Cl₂. ^b Lock HMDS. ^c –92°C: τ 8.79, 272 Hz; –48°C: τ 8.81, 264 Hz; –28°C: τ 8.83, 259 Hz; –3°C: τ 8.89, 242 Hz. ^d –89°C: τ 8.88, 274 Hz; –50°C: τ 8.90, 272 Hz; –30°C: τ 8.92, 268 Hz; –10°C: τ 8.95, 264 Hz. ^e Lit. [14].

Die Abhängigkeit der Spektrenparameter vom Übergangsmetall schliesst eine ionische Struktur aus und ist indikativ für eine kovalente Thallium–Übergangsmetall-Bindung. Gegenüber entsprechenden Trialkylthalliumverbindungen führt die Substitution eines Organorestes durch einen elektronegativen Rest allgemein zu einer Verschiebung der α -Protonenresonanz nach niederem Feld und zu einer Vergrößerung der Kopplungskonstanten $^2J(\text{TlCH})$. Diesen Einfluss üben auch die Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-Gruppen von I–IV aus, wie die Werte der Tab. 2 zeigen. Die α -Protonenresonanz liegt gegenüber den Trialkylthalliumverbindungen signifikant bei tieferem Feld; die $^2J(\text{TlCH})$ -Werte sind grösser als die der Vergleichsverbindungen. Mehrere Autoren [15–18] konnten

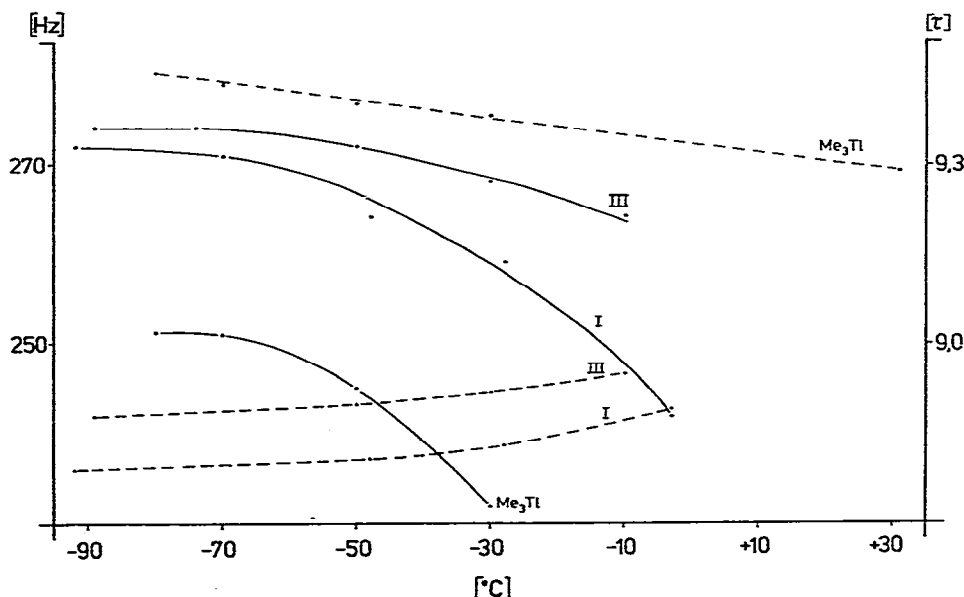
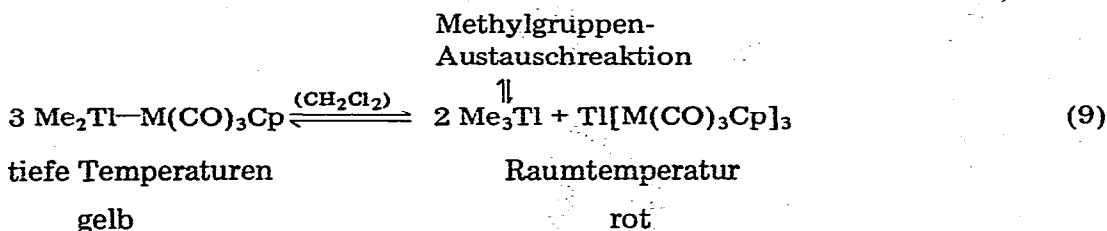


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektrenparameter von I, III und Me₃Tl in CD₂Cl₂ (ausgezogene Kurven: $^2J(\text{TlCH})$, gestrichelte Kurven: chem. Verschiebung (τ)).

überzeugend zeigen, dass die Grösse der Tl—H-Kopplung in Beziehung zum s-Charakter der Bindungorbitale des Thalliums steht und dominant durch den Fermi-Kontakt-Term bestimmt wird. Für I—IV ist deshalb ein gegenüber dem sp^2 -Valenzhybridzustand am Tl-Atom der Trialkylthalliumverbindungen erhöhter s-Anteil in den Metall—Kohlenstoff-Bindungen anzunehmen. Nach "Bent's second order hybridization concept" [19] ist das s-Orbital eines Atoms vornehmlich in den Bindungen mit den elektropositiven Substituenten konzentriert. Die Übergangsmetallgruppe ist demnach als elektronegativer Substituent am Thalliumatom dieser Verbindungen anzusehen, $R_2Tl^{\delta+}-\delta-M(CO)_3Cp$.

Die in Fig. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzspektren ist folgendermassen zu interpretieren: Das Verschwinden der $^{205/203}Tl-C-^1H$ -Kopplung mit steigender Temperatur und der gleichzeitige Koaleszenztrend beweisen einen Bruch der Thallium—Kohlenstoff-Bindungen. Eingehendere Studien an den Komplexen I und III ergaben, dass sie in Lösung gemäss Gl. 9 mit Trimethylthallium und den Thallium-tris[tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall]-Verbindungen im Gleichgewicht stehen.



Temperaturänderungen beeinflussen: (1) die Lage des Gleichgewichtes; (2) Die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion; (3) die Überlagerung des Gleichgewichtes 9 durch die Methylgruppenaustauschreaktion des Trimethylthalliums.

Bei tiefen Temperaturen liegt Gleichgewicht 9 praktisch quantitativ auf der linken Seite. Es werden die "reinen" Signale der Dimethylthalliumgruppe von I bzw. III mit dem "Grenzwert"-Spektrenparametern (I τ 8.79, 272 Hz; III τ 8.88, 274 Hz) beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion 9 auf der NMR-Zeitskala sind langsam, was durch die Aufnahme des Spektrums einer Probe, die neben III überschüssiges Me_3Tl enthält, bestätigt wird. Bei tiefen Temperaturen werden dann die individuellen Signale von III und Me_3Tl beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeiten des Gleichgewichtes 9 nur bezüglich des NMR langsam wird. Die Bildung von III bei $-78^\circ C$ aus Me_3Tl und $Tl[W(CO)_3Cp]_3$ im Sinne der Redistributionsreaktion 6 erfolgt sehr schnell.

Mit steigender Temperatur wird Gleichgewicht 9 nach rechts verschoben. Es werden gemittelte Signale der Organothalliumgruppierungen beobachtet. 2J -(TlCH) wird kleiner, die chemische Verschiebung grösser, d.h. die Spektrenparameter verändern sich in Richtung derjenigen des Me_3Tl (Fig. 3). Gleichzeitig kommt mit steigender Temperatur der intermolekulare Methylgruppenaustausch des Trimethylthalliums ins Spiel, der von Maher und Evans [20] eingehend untersucht worden ist. Der mit Gleichgewicht 9 und dem Methylgruppenaustausch des Me_3Tl verbundene, auf der NMR-Zeitskala rasche Bruch der Tl—C-Bindungen führt zum Verschwinden der Signale des TlCH-Dubletts. Reines Me_3Tl ergibt bei Raumtemperatur ein Singulett bei τ 9.29, das bei Zugabe von $Tl[W(CO)_3Cp]_3$ verschwindet. Der mit steigender Temperatur zunehmende Gleich-

gewichtsanteil an $\text{Tl}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ verursacht die Farbänderung der Lösungen von gelb nach rot und erklärt somit zwanglos den ausgeprägten "Thermochrom-effekt" der Lösungen dieser Komplexe.

Wie beschrieben, wird bei der Umsetzung von Me_3Tl und $\text{HCr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ kein $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ gebildet. Im NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes in CH_2Cl_2 wird auch bei -92°C trotz Methanentwicklung nur das Dublett für Me_3Tl beobachtet. Offensichtlich liegt Gleichgewicht 9 für $\text{M} = \text{Cr}$ auch bei tiefen Temperaturen soweit rechts, dass $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ nicht nachweisbar ist. Angesichts der aus Analogiegründen zu erwartenden geringen Bindungsenergie der $\text{Tl}-\text{Cr}$ -im Vergleich zur $\text{Tl}-\text{Mo}$ - und $\text{Tl}-\text{W}$ -Bindung ist es plausibel, dass $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in die offenbar stabileren Gleichgewichtspartner übergeht.

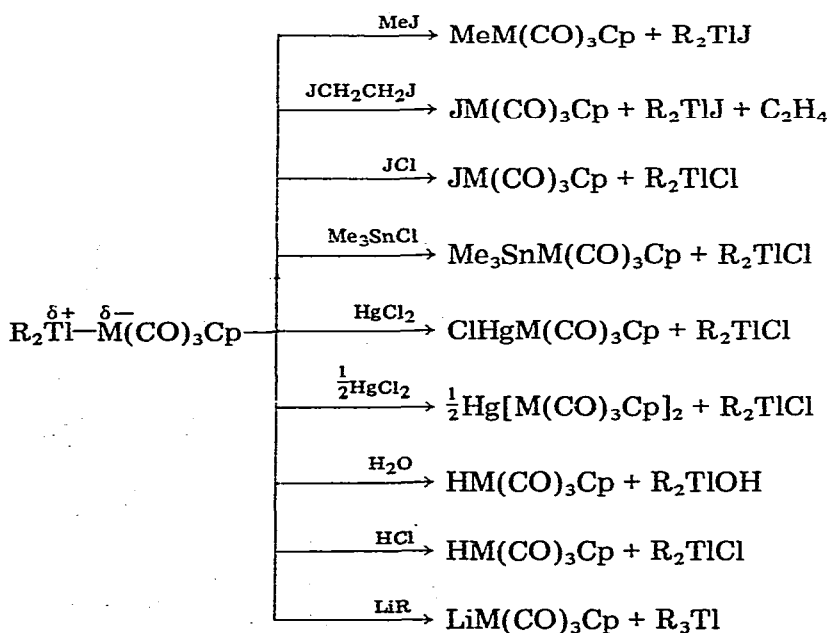
Reaktionsverhalten der $\text{R}_2\text{Tl}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Komplexe

Reaktionen an der $\text{Tl}-\text{M}$ -Bindung dieser Komplexe können, wie die thermische Zersetzung nach Gl. 7 zeigt, unter homolytischer Spaltung dieser Bindung verlaufen. Die in Schema 1 zusammengestellten Reaktionen, die zumeist mit I ausgeführt wurden, lassen erkennen, dass Reaktionen unter Spaltung der Thallium-Übergangsmetall-Bindung sowohl mit elektrophilen als auch nucleophilen Partnern möglich sind und in Übereinstimmung mit der Bindungspolarität ablaufen (Einzeldaten s. Beschreibung der Versuche).

Versuche, mit CS_2 eine Einschiebungsreaktion in die $\text{Tl}-\text{Mo}$ -Bindung von I zu realisieren, ergaben kein einheitliches Reaktionsprodukt.

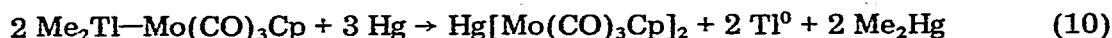
I und Br_2 setzen sich im Molverhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 unter Bildung von 90% d. Th. $\text{BrMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ um; im Reaktionsansatz lässt sich gleichzeitig gaschromatographisch MeBr nachweisen. Orientierende Umsetzungen

SCHEMA 1



von I bzw. IV mit Br_2 im Molverhältnis 1 : 2 bei -78°C ergaben in guten Ausbeuten gelbe feinkristalline Niederschläge, die thermisch äusserst instabil sind und daher noch nicht identifiziert werden konnten. Wir vermuten, dass unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt die $\text{Tl}-\text{C}$ -Bindungen reagieren und Verbindungen des Typs $\text{BrMeTl}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ bzw. $\text{Br}_2\text{Tl}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ gebildet werden.

I setzt sich mit Quecksilber in einem sicher komplexen Reaktionsablauf zu $\text{Hg}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$, Tl^0 und Me_2Hg um. Summarisch ist die Reaktion durch Gl. 10 wiedergegeben.

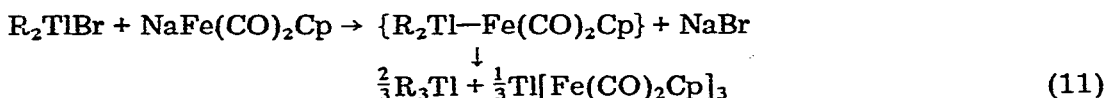


Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung dieser Produkte über Reaktion 9 mit nachfolgenden Umsetzungen von $\text{Tl}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ oder gar $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ bzw. Me_3Tl mit Hg erfolgt.

Eine gezielte Substitution der Carbonylliganden am Zentralatom durch PPh_3 war nicht möglich. Unter den für solche Reaktionen erforderlichen Aktivierungsbedingungen thermischer oder photochemischer Art ist die Zersetzung der Komplexe der einzige Reaktionsweg.

Versuche zur Synthese von $\text{R}_2\text{Tl}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ und $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Co}(\text{CO})_4$

Diorganothalliumbromide reagieren in Glyme bei -50°C mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ unter Bildung von NaBr , R_3Tl und $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$. Gaschromatographisch konnte ausserdem für $\text{R} = \text{Me}$ Aceton, für $\text{R} = \text{Ph}$ Benzophenon und Biphenyl in geringen Mengen nachgewiesen werden. CO -Entwicklung und Thalliumabscheidung traten nicht ein. Entsprechend Gl. 11 nehmen wir als Zwischenstufe dieser Reaktion $\text{R}_2\text{Tl}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ an, das offenbar auch unter schonenden Reaktionsbedingungen instabil ist und in einer Symmetrisierungsreaktion zu R_3Tl und $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ weiterreagiert. R_2CO und Ph_2 bilden sich vermutlich durch Folgereaktionen der Zwischenstufe $\text{R}_2\text{Tl}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ bzw. durch homolytische Spaltung der $\text{Tl}-\text{C}$ -Bindungen.



Die Isolierung von $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ bei den Umsetzungen nach Gl. 11 war zunächst überraschend, da Burlitch und Theyson [12] diese Verbindung als äusserst instabil und daher nur IR-spektroskopisch nachweisbar beschrieben hatten. Ihre von Reaktion 11 unabhängige Synthese gelingt durch Umsetzung von in Äther/Glyme gelöstem TiCl_3 bei -50°C mit einer Glyme-Lösung von $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ nach Gl. 12.



$\text{Ti}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ bildet intensiv grün-rote, dichroitische Kristalle, die sich bei $138-140^\circ\text{C}$ zersetzen und unter Lichtausschluss bei -78°C längere Zeit haltbar sind.

Hieber und Mitarbeiter [5] hatten 1957 ohne Angabe experimenteller Details die Umsetzung von Me_3Tl und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ zu $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ mitgeteilt. Es lag

nunmehr nahe zu prüfen, ob $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Co}(\text{CO})_4$ bei tiefen Temperaturen darstellbar ist oder analog den Diorganothallium-Eisen-Komplexen eine hohe Symmetrisierungstendenz die Isolierung verhindert.

Nach Einleiten von kontinuierlich synthetisiertem $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit Hilfe eines CO -Stromes in eine auf -30°C gekühlte *n*-Hexan- bzw. auf -78°C gekühlte CH_2Cl_2 -Lösung von Me_3Tl lässt sich nur $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ isolieren.

Haupt und Neumann [7] wiesen bei der Umsetzung von R_2TlCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in THF ($\text{R} = \text{Me} -40^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{Ph} -20^\circ\text{C}$) als Reaktionsprodukte $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$, NaCl und R_2CO neben zwei Dritteln des unumgesetzten R_2TlCl nach. Das nach unserer Auffassung bei dieser Umsetzung ebenfalls gebildete R_3Tl konnte bei der von den Autoren gewählten Aufarbeitung der Reaktionsansätze nicht gefunden werden.

Diskussion

Am Beispiel der Dimethylthallium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexe I und III konnte erstmalig das in Gl. 13 verallgemeinerte Symmetrisierungs-Redistributions-Gleichgewicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.



Redistributionsreaktionen wurden verschiedentlich, so z.B. für die Darstellung von Diorganothalliumhalogeniden aus R_3Tl und TiX_3 [21] beschrieben. Dagegen sind Beispiele für Symmetrisierungsreaktionen u.W. nicht bekannt. Sie wurden, wie beschrieben, lediglich als Zerfallsreaktionen intermediärer Dimethylthallium-Übergangsmetall-Verbindungen des Kobalts [5] und Mangans [6] postuliert. Gesicherte Aussagen über die Mechanismen der Reaktionen des Symmetrisierungs-Redistributions-Gleichgewichtes lassen sich z.Z. nicht machen, so dass weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Eine synoptische Sicht aller Kenntnisse über Diorganothallium-Übergangsmetall-Komplexe offenbart die fundamentale Bedeutung des Gleichgewichtes 13 für die Stabilität dieser Verbindungen. Die Lage des Gleichgewichtes ist abhängig vom Übergangsmetall und seinen Liganden, den organischen Resten am Thalliumatom, der Temperatur und dem Lösungsmittel, obwohl der Einfluss dieser Faktoren im Detail noch nicht erfassbar ist.

Von den $3d$ -Elementen konnten nur $\text{R}_2\text{Tl}-\text{V}(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) [8] und $\text{Ph}_2\text{Tl}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ [7] isoliert werden, während Versuche zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cp}$, $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ [7], $\text{R}_2\text{Tl}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und $\text{Me}_2\text{Tl}-\text{Co}(\text{CO})_4$ [5] ausschliesslich die Produkte der Symmetrisierungsreaktion, R_3Tl und $\text{Tl}(\text{ML}_n)_3$ ergaben.

Aufgrund dieser Ergebnisse wagen wir die Hypothese, dass die Stabilität der $\text{R}_2\text{Tl}-\text{ML}_n$ -Komplexe der $3d$ -Elemente bezüglich der Symmetrisierungsreaktion im Periodensystem von links nach rechts abnimmt. Innerhalb der VI. Nebengruppe ist die erwartete zunehmende Stabilität mit steigender Atommasse des Übergangsmetalls festzustellen.

Überlegungen, die Stabilitätsverhältnisse analog den Thallium(I)-Übergangsmetall-Verbindungen Tl^+ML_n [22,23] durch Vergleich der $\text{p}K_a$ -Werte der zugrundeliegenden Übergangsmetallhydride oder der Nucleophilie der Übergangsmetallionen zu deuten, ergaben keine Zusammenhänge.

Austausch eines CO-Liganden in den Komplexen I, III, IX und X gegen PPh_3 führt zu einem signifikanten Stabilitätsgewinn (V, VII, VI, VIII). In ihren Ursachen ungeklärt ist die Tatsache, dass für die Komplexe mit $\text{ML}_n = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ und $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ die Stabilität der Dimethylthallium-Derivate höher ist, als die der Diphenylthallium-Derivate, während bei $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_5$ die Verhältnisse gerade umgekehrt sind.

Unter den Diorganometall-tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen der Elemente der III. Hauptgruppe treten beträchtliche, die Struktur und Stabilität der Verbindungen betreffende Differenzen auf.

$\text{Me}_2\text{Al}-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ [24] ist im Festzustand und in Lösung dimer gebaut. Zwei Wolfram- und zwei Aluminiumatome sowie vier CO-Brücken-Liganden bilden einen zentrosymmetrischen 12-Ring.

$\text{Me}_2\text{Ga}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) wurde durch Protolysereaktionen aus Me_3Ga und $\text{HM}(\text{CO})_3\text{Cp}$ synthetisiert [25,26]. $\text{Me}_2\text{GaW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ bildet im Festzustand diskrete Moleküle mit einer 3–4-Koordination am W-Atom. Der π -gebundene Cyclopentadienyl-Ligand und die aus den drei CO-Liganden und dem Ga-Atom gebildete Ebene liegen nahezu parallel. Das Ga-Atom weist eine annähernd trigonal-planare Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln um 120° auf [26].

NMR-Untersuchungen zeigten, dass $\text{Me}_2\text{Ga}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ sich in Lösung mit Me_3Ga und $\text{MeGa}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ins Gleichgewicht setzt und mit Me_3Ga ein rascher Methylgruppen-Austausch abläuft [26]. Im Gegensatz zum Me_3Ga wurde bei Umsetzungen von Me_3In mit $\text{HM}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) im Temperaturbereich von -196°C bis Raumtemperatur nur $\text{In}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ isoliert [27].

Untersuchungen über die Stabilität der generell durch die Alkalisalz-Methode darstellbaren Triorganoblei-tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexe der Chromtriade [10] sind nicht beschrieben worden. Ihre relativ hohen Zersetzungspunkte ($\text{R}_3\text{Pb}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$; $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Ph}$ $195\text{--}197^\circ\text{C}$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Me}$ $93\text{--}95^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{Ph}$ 200°C ; $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Ph}$ $214\text{--}215^\circ\text{C}$) deuten aber gegenüber den entsprechenden Diorganothalliumverbindungen eine grössere Stabilität an.

Nach Arbeiten von Roberts [9,28] sowie Hieber und Mitarbeitern [5] ist ein Gl. 13 entsprechendes Symmetrisierungs–Redistributions-Gleichgewicht für die Organoquecksilber–Übergangsmetall-Komplexe $\text{RHg}-\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Co}(\text{CO})_4$) von ähnlich fundamentaler Bedeutung wie im Falle der Diorganothallium–Übergangsmetall-Komplexe.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, obwohl noch viele Fragen unbeantwortet sind, dass das "post transition"-Metall Thallium in seinen Diorganothallium–Übergangsmetall-Komplexen deutlichere Analogien zu den vergleichbaren Verbindungen der im PSE benachbarten Metalle Quecksilber und Blei aufweist als zu denen der leichteren Metalle der III. Hauptgruppe.

Beschreibung der Versuche

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer HA 100 D-15 der Firma Varian AG, IR-Spektren mit einem Beckman-IR 12 aufgenommen. Alle Versuche wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Darstellung von $\text{R}_2\text{Tl}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (I–IV)

(a) Zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von R_3Tl tropft man bei -78°C ($\text{M} = \text{Mo}$) bzw.

–50°C (M = W) eine äquimolare Lösung von $\text{HM}(\text{CO})_3\text{Cp}$ [29–31] im gleichen Lösungsmittel. Nach 15 min werden I–IV mit 100–150 ml vorgekühltem n-Hexan ausgefällt, unter Kühlung der Fritte abfiltriert und mit kaltem n-Hexan gewaschen (Einzeldata s. Tab. 3).

(b) I bildet sich ebenfalls, wenn 1.64 g $\text{Me}_2\text{Tl–NMe}_2$ [32] und 1.45 g $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ bei –78°C 0.5 Stdn. in 50 ml n-Hexan gerührt werden und das gebildete HNMe_2 kontinuierlich im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen wird. Der mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ verunreinigte Niederschlag wird bei Raumtemperatur mehrmals mit n-Hexan extrahiert und I bei –78°C zur Kristallisation gebracht; Ausb. 2.0 g (71%). Nach gleicher Vorschrift werden bei der Umsetzung von 0.8 g $\text{Me}_2\text{Tl–NMe}_2$ und 0.95 g $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ 0.9 g (55%) III erhalten.

(c) III entsteht auch, wenn 0.4 g $\text{Tl}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ [12] in 5 ml CH_2Cl_2 und 0.2 g Me_3Tl in 10 ml CH_2Cl_2 bei –78°C zur Reaktion gebracht werden. Nach 5 Min wird III mit ca. 100 ml vorgekühltem n-Hexan gefällt und unter Kühlung der Fritte isoliert; Ausb. 0.5 g (88%).

Synthese von $\text{R}_2\text{Tl–M}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cp}$ (V–VIII)

(a) Zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von R_3Tl wird bei –25°C (R = Me) bzw. bei Raumtemperatur (R = Ph) eine äquimolare Lösung des triphenylphosphan-substituierten Übergangsmetallhydrids [33] getropft. Die Reaktionsansätze werden nach 30 min (R = Me) bzw. 2 Stdn. (R = Ph) filtriert. V–VIII im Filtrat mit vorgekühltem n-Hexan gefällt und unter Kühlung der Fritte abfiltriert (Einzeldata s. Tab. 4).

(b) VI bildet sich auch, wenn 1.3 g $\text{NaMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cp}$ in 20 ml Diglyme langsam bei –20°C zu einer gerührten Suspension von 1.1 g Ph_2TlBr in 5 ml CH_2Cl_2 getropft werden. Nach 3 Stdn. wird filtriert, das Filtrat mit 20 ml CH_2Cl_2 versetzt und VI unter intensivem Rühren mit ca. 100 ml n-Hexan zur Kristallisation gebracht; Ausb. 0.95 g (44%).

Unter analogen Bedingungen werden bei der Umsetzung von 0.7 g $\text{NaW}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cp}$ und 0.5 g Ph_2TlBr 0.75 g (68%) VIII erhalten.

Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Tl–W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (X)

0.65 g $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in 10 ml Diglyme lässt man bei –20°C zu einer gerührten Suspension von 0.8 g Ph_2TlBr in 5 ml des gleichen Lösungsmittels tropfen. Nach 3 Stdn. wird filtriert, dem Filtrat 30 ml Diäthyläther zugefügt und X unter intensivem Rühren mit 100 ml gekühltem n-Hexan ausgefällt; Ausb. 1.2 g (95%); Fp. 38–40°C (zers.). Analysen: Gef.: C, 35.1; H, 2.4; Tl, 28.9. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{TlW}$ ber.: C, 34.73; H, 2.16; Tl, 29.52%.

Die analog synthetisierte Molybdänverbindung IX zersetzt sich unmittelbar nach der Isolierung. IR-Daten (Diglyme): IX 1962sst, 1904st, 1885sst, 1864st, 1793m, 1795s cm^{-1} ; X 1957sst, 1898st, 1879sst, 1857st, 1788m, 1751s cm^{-1} .

Thermische Zersetzung von I im Festzustand

1.1 g I werden in einer Sublimationsapparatur unter Vakuum und Zwischenschaltung einer Kühlfalle (–78°C) in einem Heizbad 3 Stdn. auf 50–60°C erwärmt. Nach Hydrolyse wurden in der Kühlfalle durch acidimetrische Titration 166 mg (43.5%) Me_3Tl bestimmt. Am Sublimationsfinger befanden sich ca. 50 mg $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Der Rückstand des Ansatzes wurde mit Benzol extrahiert und

TABELLE 3

REAKTIONSANSÄTZE, MOLMASSEN UND ELEMENTARANALYSEN FÜR I-IV

Nr.	R ₃ Tl (g) (ml CH ₂ Cl ₂)	HM(CO) ₂ Cp (g) (ml CH ₂ Cl ₂)	Ausb. (g) (%)	Fp. (Zers.) (°C)	Summenformel Molmasse gef. ^a (ber.)	Elementaranalysen gef. (ber.) (%)		
						C	H	Tl
I	3.1 (16)	3.0 (8)	4.5 (75)	68-69	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ MoTi 476(470.51)	25.2 (25.06)	2.3 (2.31)	41.7 (42.62)
II	4.3 (20)	3.6 (30)	6.1 (81)	86-87	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ MoTi 508(507.56)	28.2 (28.40)	3.0 (2.98)	39.8 (40.27)
III	1.5 (10)	2.5 (8)	3.0 (88)	76-78	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ WTi 561(567.42)	21.5 (21.16)	1.9 (1.95)	36.3 (36.01)
IV	1.2 (10)	1.4 (10)	1.8 (73)	119-121	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ WTi 592(595.47)	24.1 (24.20)	2.7 (2.54)	34.1 (34.32)

^a Kryoskopisch in Benzol.

TABELLE 4

REAKTIONSANSÄTZE, MOLMASSEN UND ELEMENTARANALYSEN V-VIII

Nr.	R ₃ Tl (g) (ml CH ₂ Cl ₂)	CpM(CO) ₂ PPh ₃ H (g) (ml CH ₂ Cl ₂)	Ausb. (g) (%)	Fp. (Zers.) (°C)	Summenformel Molmasse gef. ^a (ber.)	Elementaranalysen gef. (ber.) (%)		
						C	H	Tl
V	1.2 (5)	2.2 (15)	3.15 (96)	146-148	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ PMoTi 706(713.61)	45.0 (45.44)	3.7 (3.64)	29.0 (28.51)
VI	0.6 (5)	0.65 (10)	1.1 (97)	173-175	C ₃₇ H ₃₀ O ₂ PMoTi 824(837.72)	53.3 (53.07)	3.5 (3.58)	24.1 (24.39)
VII	0.8 (5)	1.8 (10)	2.5 (98)	160-162	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ PWTi 792(801.51)	39.9 (40.41)	3.4 (3.24)	25.2 (25.50)
VIII	0.4 (5)	0.5 (5)	0.75 (92)	188-190	C ₃₇ H ₃₀ O ₂ PWTi 902(925.63)	48.3 (48.01)	3.3 (3.24)	21.6 (22.08)

^a Kryoskopisch in Benzol.

100 mg (64%) Thallium abfiltriert. Nach Einengen des Benzols wurden 450 mg (80%) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ isoliert und durch Festpunkt (215–217°C) [31] und IR-Spektrum (1965st, 1920sst(br) cm^{-1} [34]) identifiziert.

Zersetzung von I in THF

Eine Lösung von 1.0 g I in 20 ml THF wird unter Lichtausschluss 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das THF i. Vak. in eine Kühlfalle abgezogen. Nach Hydrolyse liessen sich titrimetrisch in der Kühlfalle 176 mg (51%) Me_3Tl nachweisen. Der Rückstand wurde erneut in THF gelöst. IR-Banden bei 2018s, 1993s, 1964st, 1931m, 1888st, 1863sst cm^{-1} beweisen die Existenz von $\text{Tl}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ in dieser Lösung [12]. Setzt man diese Lösung drei Tage dem Licht aus, so scheiden sich 150 mg (106%) Tl ab, und aus dem Filtrat lassen sich 400 mg (78%) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ isolieren.

Umsetzung von I mit MeJ

0.85 g I und 0.25 g MeJ werden in 30 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach 48 Stdn. wird vom Me_2TlJ (0.52 g (91%)) abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand bei 80°C/2 mmHg sublimiert. Ausb. 0.35 g (76%) $\text{MeMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, Fp. 123–124°C (lit. [31] 124°C); IR (CS_2): 2020sst, 1937sst cm^{-1} .

Umsetzung von II mit JCH₂CH₂J

0.5 g II in 20 ml CH_2Cl_2 und 0.28 g $\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{J}$ in 10 ml CH_2Cl_2 ergeben bei Raumtemperatur in einer rasch ablaufenden Reaktion 0.35 g (78%) Et_2TlJ , Fp. 264–266°C (Zers.), und aus dessen Filtrat nach Fällung mit 50 ml Hexan 0.3 g (84%) $\text{JMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, Fp. 134–135°C; IR (CCl_4): 2040sst, 1968sst, 1955sst cm^{-1} [29]. I reagiert analog mit $\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{J}$.

Reaktion von I und III mit JCl

Zu einer Lösung von 1.15 g I in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei –78°C 0.39 g in 10 ml CH_2Cl_2 gelöstes JCl und filtriert nach 3 Stdn. 0.5 g (86%) Me_2TlCl ab. Aus dem Filtrat werden 0.55 g (66%) $\text{JMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ erhalten.

Entsprechend setzen sich 0.8 g III und 0.23 g JCl zu 0.25 g (66%) Me_2TlCl und 0.3 g (43%) $\text{JW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ um, Fp. 141–143°C; IR (CCl_4): 2025st, 1952sst, 1940st(Sch) cm^{-1} (Lit. [29] 2024, 1946, 1938 cm^{-1}).

Umsetzung von I mit Me₃SnCl

Zu einer Lösung von 0.95 g I in 10 ml Äther gibt man 0.39 g Me_3SnCl in 10 ml Äther und filtriert nach 24 Stdn. 0.45 g (88%) Me_2TlCl ab. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand im Hochvakuum bei 90°C sublimiert. Ausb. 0.4 g (49%) $\text{Me}_3\text{SnMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$; Fp. 97–100°C (Lit. [35] 98–99°C); IR (C_6H_6): 1990sst, 1916st, 1891sst cm^{-1} [35]).

Umsetzungen von I mit HgCl₂

1.5 g I und 0.85 g HgCl_2 (Molverhältnis 1 : 1) werden 24 Stdn. in 30 ml CH_2Cl_2 gerührt und von 0.75 g (89%) Me_2TlCl abfiltriert. Aus dem Filtrat lassen sich durch Einengen und Umkristallisation aus EtOH 1.2 g (80%) $\text{ClHgMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ isolieren, Fp. 188–190°C, IR (CHCl_3): 2024st, 1954(Sch), 1936st cm^{-1} [36].

Analog ergeben 0.95 g I und 0.27 g HgCl_2 (Molverhältnis 2 : 1) in 30 ml CH_2Cl_2 neben 0.5 g (94%) Me_2TlCl 0.5 g (73%) $\text{Hg}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ vom Fp. 203–204°C. IR (CHCl_3): 2015st, 1972sst, 1906st(Sch), 1891st cm^{-1} [36].

Reaktion von I mit HCl

Zu 1.8 g I in 20 ml Äther lässt man eine Lösung von 0.14 g HCl in 10 ml Äther tropfen. Nach 2 Stdn. werden 0.9 g (89.5%) Me_2TlCl abfiltriert, man engt das Filtrat zur Trockne ein und sublimiert den Rückstand im Hochvakuum bei 40°C, Ausb. 0.4 g (47%) $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$; Fp. 50–52°C [30].

Reaktion von II und III mit LiR

Eine Lösung von 1.15 g II in 30 ml THF wird bei –78°C mit 0.1 g LiEt versetzt. Nach 1 Std. wird unter Kühlung der Fritte filtriert und das Filtrat bei 0°C Badtemperatur i. Vak. (2 mmHg) über eine Kühlfalle (–78°C) zur Trockne eingengt. Nach Hydrolyse liessen sich in der Kühlfalle titrimetrisch 0.54 g (83%) Et_3Tl bestimmen. Der Rückstand (0.5 g) wird in 10 ml THF gelöst, nach Zugabe von Eisessig i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert, Ausb. 0.2 g (35.5%) $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$.

Nach gleicher Vorschrift werden aus 0.5 g III und 20 mg LiMe 135 mg (60.5%) Me_3Tl und 0.5 g (22%) $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ erhalten.

Reaktion von I mit Br_2

Zu 1.05 g I in 20 ml CH_2Cl_2 lässt man eine Lösung von 0.35 g Br_2 in 10 ml CH_2Cl_2 tropfen. Nach 2 Stdn. wird filtriert und im Filtrat gaschromatographisch MeBr nachgewiesen. Durch Einengen und Fällern mit n-Hexan werden 0.7 g (98%) $\text{BrMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ vom Fp. 150–151°C [29] erhalten; IR (Cyclohexan): 2057sst, 1990sst, 1968sst cm^{-1} (Lit. [37] 2045, 1989, 1968 cm^{-1}).

Umsetzung von I mit Hg

Eine Lösung von 1.95 g I in 30 ml CH_2Cl_2 wird vier Tage mit einem Überschuss Hg gerührt, das gebildete Thalliumamalgam abfiltriert (Nachweis des Thalliums nach Lösung in HNO_3 als TIJ) und das Filtrat wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0.7 g (50%) $\text{Hg}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$; Me_2Hg wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

Umsetzung von $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit Ph_2TlBr

2.45 g $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ [38] in 30 ml Glyme werden bei –50°C langsam zu einer Suspension von 5.3 g Ph_2TlBr in 10 ml Glyme getropft. Nach 2 Stdn. wird unter Kühlung der Fritte filtriert. Aus dem Filtrat werden nach Einengen zur Trockne, Aufnahme des Rückstandes in Äther und Fällung bei –78°C mit n-Hexan 1.4 g (47%) $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ isoliert, Fp. 137–139°C (Zers.); IR (THF): 1992m; 1959sst, 1920st, 1788s cm^{-1} (Lit. [12] 1986, 1956, 1918, 1782 cm^{-1}). Extraktion des Filterkuchens mit Äther und Fällern mit n-Hexan ergaben 2.3 g (66%) Ph_3Tl , Fp. 169–170°C (Zers.) [39]; gef.: Tl, 46.1; ber.: 49.64%). In der ätherischen Lösung wurde gaschromatographisch Ph_2 und Ph_2CO nachgewiesen. Aus dem Extraktionsrückstand lassen sich mit heissem Wasser 1.1 g (88%) NaBr lösen, es verbleiben 0.2 g Ph_2TlBr .

Reaktion von $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit Me_2TlBr

Zu einer Suspension von 4.1 g Me_2TlBr in 10 ml Glyme werden bei -50°C 2.6 g $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ in 30 ml Glyme getropft. Nach 2 Std. wird i. Vak. über eine Kühlfalle zur Trockne eingengt. In der Kühlfalle liessen sich nach Hydrolyse titrimetrisch 0.89 g (41%) Me_3Tl bestimmen. Gaschromatographisch wurde im Glymedestillat Aceton nachgewiesen. Der Rückstand wird mit Äther aufgenommen und von 1.2 g (90%) NaBr abfiltriert. Aus dem Filtrat lassen sich nach Fällung mit ca. 100 ml vorgekühltem n-Hexan 1.6 g (52%) $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ isolieren.

Darstellung von $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$

0.42 g TlCl_3 , gelöst in 10 ml Äther/Glyme-Gemisch (1 : 1) lässt man langsam bei -50°C zu einer intensiv gerührten Lösung von 0.8 g $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (Molverhältnis 1 : 3) in 15 ml Glyme tropfen. Nach 2 Std. wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Äther digeriert, filtriert und $\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ mit 100 ml vorgekühltem n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.75 g (76.5%); Fp. $138-140^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (THF) analog oben. Analysen: Gef.: C, 34.4; H, 2.35; Tl, 27.5. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Fe}_3\text{O}_6\text{Tl}$ ber.: C, 34.31; H, 2.05; Tl, 28.0%.

Dank

Herrn Doz. Dr. A. Zschunke, Halle, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- 1 B. Walther und C. Rockstroh, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C4.
- 2 R. Nast, K.W. Krüger und G. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **350** (1967) 177.
- 3 F. Hein und H. Poblath, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **248** (1941) 84.
- 4 F. Hein und E. Heuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **255** (1947) 125.
- 5 O. Geisenberger, Dissertation TH München, 1942, zitiert in W. Hieber und R. Breu, *Chem. Ber.*, **90** (1957) 1270.
- 6 A.G. Lee, *The Chemistry of Thallium*, Elsevier, Amsterdam/London/New York, 1971, S. 170.
- 7 H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) 63.
- 8 A.T.T. Hsieh, *Inorg. Chim. Acta*, **14** (1975) 87.
- 9 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 359.
- 10 H.R.H. Patil und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1401.
- 11 R.B. King, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1936.
- 12 J.M. Burlitch und T.W. Teyson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 828.
- 13 R.B. King, K.H. Pannell, C.A. Eggers und L.W. Hauk, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2353.
- 14 J.P. Maher und D.F. Evans, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1961) 208.
- 15 J.V. Hatton, *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 933.
- 16 J.P. Maher und D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1965) 637.
- 17 A.T. Weibel und J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 155.
- 18 C.S. Hoad, R.W. Matthews, M.M. Thakur und D.G. Gillies, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) C31.
- 19 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 275.
- 20 J.P. Maher und D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5534.
- 21 A.N. Nesmeyanov und R.A. Sokolik, *Methoden der Elementorganischen Chemie*, Verlag Nauka, Moskau, 1964, S. 451.
- 22 S.E. Pedersen, W.R. Robinson und D.P. Schussler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 805.
- 23 S.E. Pedersen, und W.R. Robinson, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2360.
- 24 A.J. Conway, G.J. Gainsford, R.R. Schrieke und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 2499.
- 25 A.J. Conway, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 1945.
- 26 J.N. St. Denis, W. Butler, M.D. Glick und J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 1.
- 27 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) 9.

- 28 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 359.
- 29 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 30 S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P5.
- 31 R.B. King, *Organometal. Synth.*, Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1965; dort weitere Literaturzitate.
- 32 B. Walther, A. Zschunke, B. Adler, A. Kolbe und S. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 137.
- 33 A. Bainbridge, P.J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2715.
- 34 K.W. Barnett und P.M. Treichel, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 294.
- 35 D.J. Cardin, S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2594.
- 36 M.J. Mays und J.D. Robb, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 329.
- 37 R.B. King und L.W. Houk, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2959.
- 38 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1962) 110.
- 39 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1513.