

Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) von **3a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome; Blick parallel zur zweizähligen Achse $[0, y, 1/4]$; gestrichelt ist das durch 180° -Drehung um Re identische Molekül wiedergegeben [11]). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Arbeitsvorschrift

3a: Eine Lösung von 3.48 mmol Methylmagnesiumchlorid in 50 mL THF wird bei -78°C mit 400 mg (0.87 mmol) **2** versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung rot. Nach dem Erwärmen auf -15°C (Eis/Kochsalz) wird das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (silanisierter Kieselgel, 0.063–0.200 mm, Merck 7719; -30°C) gereinigt, wobei **3a** mit *n*-Pentan als leuchtend rote Zone entwickelt wird. Nach Kristallisation des Eluatrückstands (*n*-Pentan) erhält man analysenreines **3a** als rote Kristalle, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare unter Schutzgas bei 68°C spontan zersetzen; typische Ausbeuten: 130–165 mg (40–50%).

Eingegangen am 23. März,
ergänzte Fassung am 11. Mai 1987 [Z 2153]

- [1] N. M. Boag, H. D. Kaesz in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 161 ff.
- [2] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 607; 1976, 1488.
- [3] a) J. F. Gibson, G. M. Lack, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1492; b) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *ibid.* 1978, 1403.
- [4] F. A. Cotton, L. D. Gage, K. Mertis, L. W. Shive, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6922.
- [5] a) J. F. Druce, *J. Chem. Soc.* 1934, 1129; b) H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore, M. Y. Kobezan, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2525. – Es handelt sich vermutlich um ein Polymer der Formel $[\text{Re}_5(\text{CH}_3)_6]_n$; vgl. [1].
- [6] Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit massenselektivem Detektor 5970. – Fused-silica-Kapillarsäule, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$; Innendurchmesser 0.32 mm, Länge 50 m; Temperaturprogramm 5 min bei 50°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, T_E 180°C .
- [7] EI-MS (70 eV; ^{187}Re): **3a**: m/z 382 (M^+), 367 ($[M-\text{CH}_3]^+$), 342 ($[M-2\text{CH}_3]^+$), 337 ($[M-3\text{CH}_3]^+$). – **4**: m/z 698 (M^+) mit korrektem Isotopenmuster. – Die Massenslinie des Molekül-Ions von **4** tritt im Massenspektrum von **3a** bei niedriger Einlaßtemperatur nicht auf ($T_E = 10^\circ\text{C}$), gewinnt aber bei Erhöhung der Quelltemperatur stark an Intensität. – Die Synthese von reinem **4** durch gezielte Thermolyse ist bisher nicht gelungen, vermutlich wegen der Empfindlichkeit von **4** gegenüber den üblichen chromatographischen Trägermaterialien. Der thermische Abbau des CD_3 -Derivats **3b** zeigt allerdings, daß fast ausschließlich die metallständigen CH_3 - bzw. CD_3 -Gruppen betroffen sind: Erhitzt man **3b** 1 h zwischen 30 und 68°C , so enthält der Gasraum 90% CD_4 (!) und 10% CD_3H ; vgl. [6].
- [8] **3c**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta(\text{CH}_3)$ (Ring) = 10.95 und 10.11 [$2 \times 6\text{H}$], $\delta(\text{CH}_2)$ = 2.29 [2H], $\delta(\text{CH}_3)$ (C_5H_5) = 4.30 [3H]; alle Signale sind verbreitert, so daß die $^1\text{J}(\text{H,H})$ -Kopplungen nicht aufgelöst sind.
- [9] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Fiedel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; b) J. Okuda, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109.
- [10] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 466.
- [11] **3a**: Rote Tafeln aus *n*-Hexan bei -78°C ; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_22_1$ (Nr. 17), $Z = 2$; $a = 674(1)$, $b = 773(1)$, $c = 1401(1)$ pm; $V = 730 \cdot 10^6$ pm 3 ; $T = 173$ K; $\rho_{\text{ver}} = 1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Re besetzt die spezielle Lage 2c, wodurch sich für die Methylgruppen und den C_5Me_5 -Liganden rotations-symmetrische Lagen ergeben. Überstrukturreflexe bzw. Verdoppelung einer Achse wurden nicht beobachtet. 586 gemessene Reflexe, 482 unab-

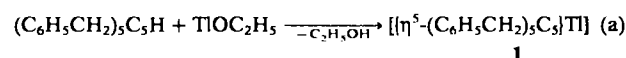
hängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$; Enraf-Nonius-CAD4, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $2^\circ < \theta < 18^\circ$; $h \pm 5$, $k \pm 6$, $l \pm 12$; $F_{000} = 372$. Lösung und Verfeinerung durch Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotroper Temperaturfaktor für Re, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren für C(1...4) und C(11...15), individuelle isotrope Temperaturfaktoren für die ringständigen Methylkohlenstoffatome C(21...25); anomale Dispersion berücksichtigt, empirische Absorptionskorrektur $\mu = 84.2 \text{ cm}^{-1}$; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$: 0.040; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$: 0.046. Zahl der Parameter: 55. – Shift/Error < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+1.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Pentabenzylcyclopentadienylthallium(I): Synthese und Struktur einer „dimeren“ Organothallium-Verbindung mit TI-TI-Wechselwirkung**

Von Herbert Schumann*, Christoph Janiak,
Joachim Pickardt und Ute Börner

Cyclopentadienylthallium(I) ist als mildes Reagens zur Synthese schwer isolierbarer Cyclopentadienyl-Derivate von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und Lanthanoiden geschätzt^[1,2]. Einige Organometallverbindungen mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden können überhaupt nur aus den entsprechenden Cyclopentadienylthallium(I)-Reagentien erhalten werden^[3]. Die Anwendungsbreite dieser Reagentien ist aber durch die von den Ringsubstituenten abhängende, sehr unterschiedliche Stabilität und Löslichkeit limitiert, die ihrerseits von der Molekül- und Kristallstruktur dieser Verbindungen beeinflusst werden. Bis heute sind allerdings nur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{TI}^{[4]}$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TI}^{[5]}$ Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt worden; beide Verbindungen haben eine polymere Struktur mit Zickzack-Ketten.

Mit Pentabenzylcyclopentadienylthallium **1** konnten wir erstmals eine Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindung in dimerer Form im festen Zustand erhalten. **1** entsteht in zwei reversibel ineinander überführbaren, luft- und licht-stabilen Modifikationen durch Zugabe von Thalliumethoxid zu Pentabenzylcyclopentadien in Hexan^[6] [Gl. (a)].



Während die schnell kristallisierenden Nadeln eine Kettenstruktur zeigen^[8], weisen die langsam kristallisierenden, thermodynamisch stabileren Parallelepipede eine neuartige Molekülstruktur auf (Abb. 1). Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[9] sind die beiden Hälften der quasi-dimeren Moleküle über ein zwischen den beiden TI-Atomen liegendes Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Die beiden TI-Atome haben einen Abstand von 3.632 Å, was für eine konventionelle Bindung sicherlich zu lang ist. Wie in $[\text{In}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)_6]^{[10]}$ wird aber auch in **1** eine bindende Wechselwirkung nötig sein, um einer elektronischen Abstoßung der $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5]\text{TI}$ -Dipolen entgegenzuwirken. Ein Vergleich mit den Wechselwirkungen in d^{10} - d^{10} -Übergangsmetallkomplexen wie $\text{Cu}^I\text{-Cu}^I$ ^[11] und $\text{Au}^I\text{-Au}^I$ -Komplexen^[12], die mit einem $s + p_z + d_{z^2}$ -„Mischen“ theoretisch gedeutet wurden^[13], bietet sich an.

Der Winkel am Thallium (Ringmittelpunkt-TI1-TI1*) ist mit 131.8° etwas kleiner als der Cp-TI-Cp-Winkel

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. C. Janiak, Prof. Dr. J. Pickardt, U. Börner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.