

Darstellung und Struktur von Thallium(I)-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat, einer Verbindung mit faltblattartig-polymerem Aufbau

Dieter Labahn, Ehmke Pohl, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, Herbert W. Roesky* und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Dezember 1990

Key Words: Thallium compound / Polymeric structure / Organo fluorine ligand

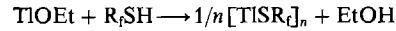
Preparation and Structure of Thallium(I) 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)thiophenolate, a Compound with a Folded Polymeric Structure

The title compound, thallium(I) 2,4,6-tris(trifluoromethyl)thiophenolate (**1**) has been prepared by using either TiOEt and $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SH}$ or Ti_2CO_3 and $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SNa}$. A single X-ray structural analysis shows a folded polymeric structure for **1**:

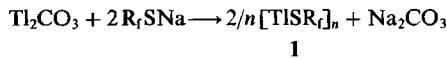
the crystal lattice incorporates half of a 1,4-dioxane molecule per Tl atom. This compound has a surprisingly high kinetic stability compared to known thallium(I) thiolates.

Thallium(I)-thiolate waren in jüngster Zeit das Ziel intensiver Untersuchungen^{1–3}. Obwohl die ersten Vertreter schon vor über 40 Jahren dargestellt worden sind⁴, konnten erst vor kurzem bei zwei Thallium(I)-thiolaten die Strukturen aufgeklärt werden¹). Dies dürfte an der schlechten Löslichkeit der polymer aufgebauten Thallium(I)-thiolate in organischen Lösungsmitteln liegen. Nachdem wir vor einiger Zeit die Synthese des $[\text{TIOR}_f]_2$ beschrieben haben [$R_f = 2,4,6\text{-Tris}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}$]⁵], waren wir an der Darstellung der Schwefel-analogen Verbindung interessiert, um ein zweites Glied in der Reihe $[\text{TIER}_f]$ zu erhalten ($E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Während TIOR_f im festen Zustand als Dimeres vorliegt und die Thalliumatome die niedrige Koordinationszahl 2 besitzen, ist Thallium-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat (**1**) polymer aufgebaut. Es ist aber im Gegensatz zu den bisher bekannten Thallium(I)-thiolaten in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF, MeCN und Dioxan sehr gut löslich, was eine Verwendung in Lösung möglich macht. So konnten durch langsames Abkühlen einer Lösung von **1** in Dioxan auf 12 °C geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

1 entsteht sowohl bei der Reaktion von TiOEt mit 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol in *n*-Hexan als auch bei der Umsetzung von Ti_2CO_3 mit Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat in MeCN in guter Ausbeute.



1



1

1 ist ein farbloser, flockiger Feststoff, der nur wenig hydrolyseempfindlich ist und sich unter Inertgas über einen langen Zeitraum nicht zersetzt. Die bei einigen Thallium(I)-thiolaten beobachtete Lichtempfindlichkeit¹) wurde bei **1** nicht festgestellt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt **1** ein Singulett ($\delta = 7.9$) für die Phenylprotonen, im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum je ein Singulett für die *o*- CF_3 -Gruppen und die *p*- CF_3 -Gruppe im Intensitätsverhältnis 2:1. Im Massenspektrum (EI) findet man den Peak für die monomere Einheit TISR_f mit korrekter Isotopenverteilung.

Strukturbeschreibung

Die farblosen Kristalle sind aus Polymeren aufgebaut, deren kleinste Einheit die Summenformel $\text{TISR}_f \times 0.5 \text{ Dioxan}$

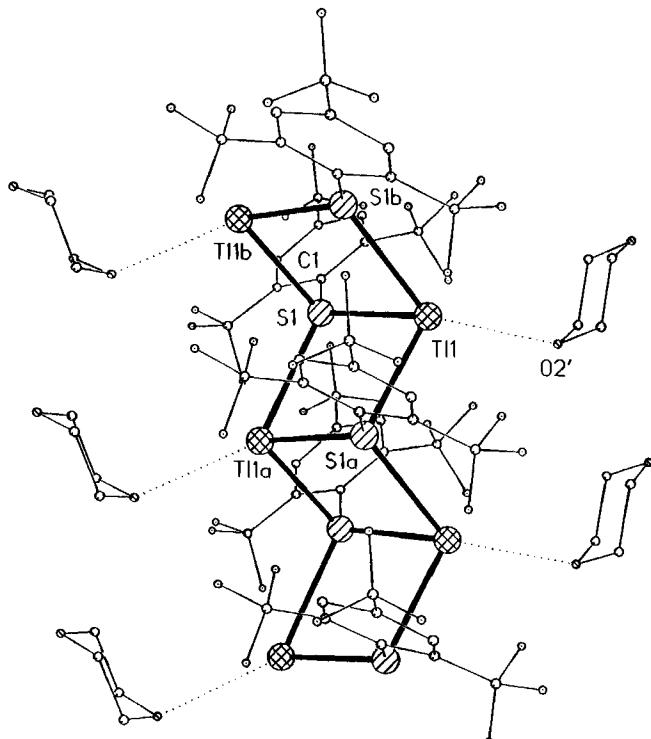


Abb. 1. Struktur von **1** mit Dioxan im Kristall

besitzt. Die Struktur besteht aus faltblattartig angeordneten $[TlSR_f]$ -Einheiten, die ein Band ausbilden⁶ (Abb. 1). Jedes Thalliumatom wird außer von drei Schwefelatomen im Band noch von einem Sauerstoffatom eines Dioxanmoleküls koordiniert. Jedes Dioxanmolekül verbrückt zwei benachbarte Bänder. Die Dioxanmoleküle füllen so die Lücken zwischen den Bändern.

Die anellierten viergliedrigen Ringe besitzen eine gemeinsame $Tl-S$ -Bindung von 311.7 pm [$Tl(1)-S(1)$] (Tab. 2). Die beiden anderen $Tl-S$ -Abstände innerhalb der viergliedrigen Ringe betragen 300.7 [$Tl(1)-S(1A)$] und 324.2 pm [$Tl(1)-S(1B)$] und sind vergleichbar mit denen in ähnlichen Thallium(I)-Oligomeren⁹. Die Flächennormalen zweier benachbarter viergliedriger Ringe bilden einen Winkel von 106.5°.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol wurde nach Lit.⁷ dargestellt. Die Umsetzung mit NaH ergab das Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Thallium(I)-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat (1): a) 2.0 g (8 mmol) Thallium(I)-ethanolat werden in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 2.5 g (8 mmol) 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol in 20 ml *n*-Hexan versetzt. Man lässt 16 h bei Raumtemp. röhren und filtriert ausgefallenes 1 ab. Im Ölumpenvak. wird von anhaftenden flüchtigen Bestandteilen befreit: farbloser, flockiger Feststoff 1 wird in 87proz. Ausb. (3.6 g) erhalten und schmilzt bei 230°C unter Zersetzung.

b) 2.0 g (6 mmol) R_3SnA und 1.4 g (3 mmol) Tl_2CO_3 werden mit 40 ml MeCN versetzt und die Reaktionslösung wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Man engt die Lösung auf die Hälfte ein und filtriert die unlöslichen Anteile über eine dünne Schicht Celite. Nach Einengen des Filtrats erhält man 2.5 g (80%) 1. — 1H -NMR (80.13 MHz, ext. TMS, CD_3CN): $\delta = 7.9$ (s). — ^{19}F -NMR (75.39 MHz, ext. $CFCl_3$, CD_3CN): $\delta = -60.9$ (s, 6F, o -CF₃), -61.4 (s, 3F, p -CF₃). — IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu} = 2955\text{ cm}^{-1}$ sst, 2925 sst, 2855 sst, 1461 st, 1377 st, 1291 st, 1190 st, 1123 st, 1098 st, 918 st, 254 st. — MS (EI): m/z (%) = 626 [$(R_3S)_2^+$] (1), 518 [$TlSR_f^+$] (6), 294 [$R_3S^+ - F$] (17), 205 [Tl^+] (100), 69 [CF₃⁺] (6); korrekte Isotopenverteilung.

$C_9H_2F_9STl$ (517.5) Ber. C 20.89 H 0.39
Gef. C 20.7 H 0.34

Kristallstrukturanalyse von 1: Für die Datensammlung wurde ein $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm großer Einkristall in einem inerten Öl auf einen Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom bei -120°C schockgefroren. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit 421 Reflexmessungen bei verschiedenen ψ -Winkeln durchgeführt, max. und min. Transmission 0.435 und 0.138. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst⁸. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert [C—H-Abstand 96 pm, $U(H) = 400$ bzw. 500 pm^2] und nach einem Reitermodell verfeinert. Die *p*-ständige CF₃-Gruppe ist rotationsfehlgeordnet. Zwei Positionen (F41 – F43 und F411 – F431) wurden

mit einem Besetzungs faktor von 0.5 und Abstands-Restraints verfeinert (SHELX-76, vom Autor verbesserte Version).

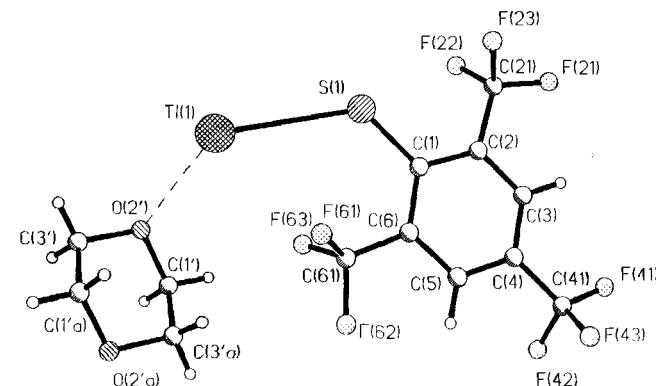


Abb. 2. Struktur von 1 mit Atomkennzeichnung

Tab. 1. Atomkoordination [$\times 10^4$] und U_{eq} -Werte [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 1 (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U_{eq}
Tl(1)	2968(1)	4754(1)	3445(1)	24(1)
S(1)	3333(1)	5056(3)	2109(1)	23(1)
C(1)	4381(4)	6431(12)	1900(3)	18(2)
C(2)	4528(5)	6129(14)	1291(3)	23(2)
C(21)	3810(6)	4558(15)	799(3)	28(2)
F(21)	4082(4)	4551(12)	255(2)	48(2)
F(22)	3717(3)	1937(9)	951(2)	37(1)
F(23)	2876(3)	5577(10)	662(2)	38(1)
C(3)	5345(5)	7312(14)	1117(3)	28(2)
C(4)	6027(5)	8821(16)	1536(3)	31(2)
C(41)	6902(6)	10085(14)	1354(4)	44(3)
F(41)	7083(14)	9243(55)	843(7)	146(15)
F(42)	7723(8)	9451(38)	1759(8)	80(7)
F(43)	6903(12)	12618(20)	1334(12)	107(13)
F(411)	7216(18)	12198(36)	1673(9)	115(12)
F(421)	6624(13)	11026(51)	793(6)	102(10)
F(431)	7644(14)	8621(33)	1360(14)	203(24)
C(5)	5919(5)	9137(15)	2136(3)	30(2)
C(6)	5113(5)	7949(13)	2323(3)	23(2)
C(61)	5080(5)	8290(14)	2990(3)	27(2)
F(61)	4249(3)	9541(9)	3070(2)	32(1)
F(62)	5846(4)	9757(10)	3314(2)	42(2)
F(63)	5123(3)	5895(9)	3286(2)	31(1)
C(1')	5559(7)	3418(15)	4691(3)	36(2)
O(2')	4529(4)	2867(10)	4606(2)	35(2)
C(3')	4203(7)	3630(15)	5160(3)	36(3)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in 1

Tl(1)-S(1)	311.7 (2)	Tl(1)-S(1A)	300.7 (2)
Tl(1)-S(1B)	324.2 (2)	S(1)-C(1)	175.4 (6)
Tl(1)-O(2')	307.7 (4)		
S(1A)-Tl(1)-S(1A)	82.2(1)	S(1)-Tl(1)-S(1B)	78.6(1)
S(1A)-Tl(1)-S(1B)	104.2(1)	Tl(1)-S(1)-Tl(1A)	96.9(1)
Tl(1)-S(1)-Tl(1B)	102.0(1)	Tl(1A)-S(1)-Tl(1B)	104.2(1)
S(1)-Tl(1)-O(2')	124.6(1)	S(1A)-Tl(1)-O(2')	109.8(1)
S(1B)-Tl(1)-O(2')	140.7(1)		

Kristallographische Daten: Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1378.0(2)$, $b = 493.2(1)$, $c = 2211.6(4)$ pm, $\beta = 103.73(1)$ °, $V = 1.460(6)$ nm³, $Z = 4$, $Q_{ber} = 2.56$ Mgm⁻³, $\mu(Mo-K_\alpha) = 11.41$ mm⁻¹, 5430 gemessene Reflexe, davon 4232 unabhängige und 3594 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$, $8^\circ < 2\Theta < 60^\circ$. Verfeinerung mit 237 Parametern

Thallium(I)-2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolat

auf $R = 0.045$, $R_w = 0.047$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$, maximale und minimale Restelektronendichte: $2.93 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-1.62 \cdot 10^{-6}$ $e^- \text{pm}^{-3}$. — Atomkoordinaten, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 1 und 2 aufgelistet.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D -7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320188, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummer

$1 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: 131703-94-1

- ¹⁾ B. Krebs, A. Brömmelhaus, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1682.
- ²⁾ J. H. Green, R. Kumar, N. Seudeal, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 123.
- ³⁾ R. Kumar, H. E. Mabrouk, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.
- ⁴⁾ H. Gilman, R. K. Abbott, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 659.
- ⁵⁾ H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3829.
- ⁶⁾ Eine ähnliche Bandstruktur liegt im $[\text{KSR}_f]_n$ vor: S. A. Brooker, F. T. Edelmann, T. Kottke, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, i. Druck.
- ⁷⁾ G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 13.
- ⁸⁾ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **46** (1990) 467.

[401/90]