Über Organometallkomplexe — VII * Darstellung von Koordinations-Verbindungen der Diphenylthalliumhalogenide

F. HUBER und F. ERNST

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen(Z. Naturforschg. **23 b**, 1011—1012 [1968]; eingegangen am 15. März 1968)

Außer Diphenylthallium- β -diketonaten¹, Diphenylthalliumoxinaten² und Diphenylthalliumkomplexionen³ sind uns bisher keine Diphenylthalliumkoordinations-Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_2TlX \cdot nD$ ($X = \text{Anion}$; $D = \text{Donator}$, z. B. Pyridin) bekannt geworden; entsprechende Komplexe von Dialkyl- und Bis-(pentafluorphenyl)-thallium-Verbindungen wurden dagegen in mehreren Arbeiten (Zusammenstellung in l. c.⁴) beschrieben.

Die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen erhielten wir nach Sättigen des gereinigten und getrockneten Donators mit dem Akzeptor $(C_6H_5)_2TlX$ ($X = \text{Cl, Br, J}$) in der Hitze und Abfiltrieren des Ungelösten beim Stehen in der Kälte (gelegentlich erst nach einigen Tagen) als farblose Niederschläge. Nach dem Abfiltrieren wurden sie kurz auf einer Tonplatte getrocknet. Die Zusammensetzung war unabhängig von der Kristallisations-Temperatur (20, 0, -12°C). In Lösungsmitteln zerfielen sie leicht und entzogen sich deswegen allen Versuchen, sie umzukristallisieren. Die Komplexe spalteten auch an Luft schon bei Raumtemperatur langsam die Liganden ab; in Donatoratmosphäre waren sie

jedoch längere Zeit haltbar. Die Pyridinkomplexe gaben, wie thermogravimetrisch verfolgt wurde, die Liganden rasch bei $40-50^\circ\text{C}$ quantitativ ab; die zurückbleibenden Diphenylthalliumhalogenide spalteten erst bei wesentlich höheren Temperaturen schließlich die beiden Phenylgruppen ab ($\text{Cl}: > 268$; $\text{Br}: > 255$; $\text{J}: > 249^\circ\text{C}$).

Alle Versuche zur Isolierung der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen und von Komplexen der Diphenylthalliumhalogenide mit anderen Liganden, z. B. Triphenylphosphinoxid und Triphenylarsinoxid aus Lösungen der entsprechenden Ausgangsverbindungen in Benzol, Aceton, Di-*iso*-propyläther und Dioxan blieben erfolglos. Auf diesem Wege konnten nur die in Tab. 2 verzeichneten 1.10-Phenanthrolin-Komplexe gewonnen werden. Die Komplexe kristallisierten nach 5-minütigem Erhitzen der Lösungen von 0,005-*m*. $(C_6H_5)_2TlX$ ($X = \text{Cl, Br, J}$) und 0,015-*m*. 1.10-Phenanthrolin in 75–100 ml Dioxan nach vorheriger Filtration (meist erst in der Kälte) langsam aus; zur Vervollständigung der Fällung blieb die Lösung etwa eine Woche lang stehen. Nach dem Abfiltrieren wurden die Kristalle auf einer Tonplatte mit wenig Äther gewaschen. Da auch diese Verbindungen nicht umkristallisiert werden konnten, waren sie meist durch geringe Mengen des im Überschuß eingesetzten 1.10-Phenanthrolins verunreinigt.

Die analogen 2.2'-Dipyridyl-Verbindungen konnten auf diese Weise nicht dargestellt werden. Auch bei den entsprechenden Komplexen der Bis-(pentafluorphenyl)-thalliumcarboxylate waren die 2.2'-Dipyridyl-Verbindungen instabiler als die des 1.10-Phenanthrolins⁵.

Dargestellte Verbindung	% Tl	% Hal	% C	% H	% N
$(C_6H_5)_2TlCl \cdot 2 \text{ py}$	36,55	6,89	48,01	3,87	4,93
	37,01	6,42	47,85	3,65	5,07
$(C_6H_5)_2TlBr \cdot 2 \text{ py}$	34,24	12,87	45,83	3,71	4,79
	34,25	13,39	44,28	3,38	4,69
$(C_6H_5)_2TlJ \cdot 2 \text{ py}$	31,63	20,17	42,26	3,49	4,60
	31,75	19,72	41,05	3,13	4,35
$(C_6H_5)_2TlCl \cdot 2 \text{ DMF}$	37,81	6,88	38,20	4,95	4,60
	37,83	6,56	40,02	4,48	5,19
$(C_6H_5)_2TlBr \cdot 2 \text{ DMF}$	34,98	13,25	36,60	4,15	5,20
	34,95	13,67	36,98	4,14	4,79
$(C_6H_5)_2TlJ \cdot \text{DMF}^a$	37,47	21,27	31,40	3,02	1,50
	36,59	22,72	32,25	3,07	2,51
$(C_6H_5)_2TlCl \cdot 2 \text{ DMSO}$	37,01	6,12	34,00	3,90	
	37,14	6,44	34,92	4,03	
$(C_6H_5)_2TlBr \cdot 2 \text{ DMSO}$	34,91	13,84	31,50	4,47	
	34,36	13,44	32,31	3,73	
$(C_6H_5)_2TlJ \cdot 2 \text{ DMSO}^a$	32,13	19,04	28,54	2,65	
	31,85	19,77	29,95	3,46	

Tab. 1. Koordinations-Verbindungen von Diphenylthalliumhalogeniden mit einzähligen Donatoren. py = Pyridin; DMF = Dimethylformamid; DMSO = Dimethylsulfoxid; a = sehr leicht zeretzlich. 1. Zeile: gef., 2. Zeile: ber. Analysenwerte.

* 6. Mitt.: F. HUBER u. E. SCHÖNÄFINGER, Angew. Chem. **80**, 79 [1968]; Angew. Chem. intern. Edit. **7**, 72 [1968].

¹ R. C. MENZIES, N. V. SIDGWICK, E. F. CUTLIFFE u. J. M. C. FOX, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1228; J. R. COOK u. D. F. MARTIN, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 1249 [1964].

² G. FARAGLIA, L. RONCUCCI u. R. BARBIERI, Ricerca Sci. **35**, II-A 205 [1965].

³ G. FARAGLIA, L. RONCUCCI FIORANI, B. L. PEPE u. R. BARBIERI, J. organomet. Chem. **10**, 363 [1967].

⁴ K. YASUDA u. R. OKAWARA, Organomet. Chem. Rev. **2**, 255 [1967].

⁵ G. B. DEACON, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 299 [1966]; Austral. J. Chem. **20**, 459 [1967].

Dargestellte Verbindung	% Tl	% Hal	% C	% H	% N
$(C_6H_5)_2TlCl \cdot phen$	35,77	6,89	50,66	4,16	6,10
	35,59	6,17	50,20	3,16	4,88
$(C_6H_5)_2TlBr \cdot phen$	32,17	12,97	47,30	3,40	4,66
	33,03	12,92	46,59	2,93	4,53
$(C_6H_5)_2TlI \cdot phen$	30,47	19,46	43,10	3,60	4,41
	30,70	19,06	43,30	2,73	4,21
$(p-CH_3C_6H_4)_2TlBr \cdot phen$	31,06	12,57	49,00	3,69	4,32
	31,60	12,36	48,29	3,43	4,33
$(p-ClC_6H_4)_2TlBr \cdot phen$	29,40	10,86	43,40	2,90	3,76
	29,72	11,62	41,92	2,35	4,07

Tab. 2. Koordinations-Verbindungen von Diarylthalliumhalogeniden mit 1.10-Phenanthrolin. phen = 1.10-Phenanthrolin.

Die Erhöhungen der Leitfähigkeit, die wir beim Lösen der Diphenylthalliumhalogenide in Pyridin, DMF und DMSO beobachteten, deuten auf Dissoziations-Vorgänge hin und auf Grund der teils ungewöhnlichen Temperatur-Abhängigkeiten (z. B. beobachteten wir ein Maximum der Leitfähigkeit in 10^{-2} bis $10^{-4}m$. $(C_6H_5)_2TlI$ -Lösungen in Pyridin unterhalb Raumtemperatur) auf das Vorliegen eines Wechselspiels verschiedener Temperatur-abhängiger Solvations- und Dis-

soziations-Gleichgewichte. Vermutlich erfolgt bei Temperaturerhöhung eine Abspaltung von zunächst koordinierten Solvensliganden, worauf die abdissoziierten Anionen stärker an das Zentralatom gebunden werden, ehe sie bei weiter ansteigender Temperatur wieder weitergehender Dissoziation unterliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Geräte und Mittel.

Strukturen mit Platin-Ketten

IV. Rote Dioxalatoplatinate(II)

K. KROGMANN *

Laboratorium für anorganische Chemie der Universität
Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 b**, 1012 [1968]; eingegangen am 22. März 1968)

Kristallisierte Dioxalatoplatinate(II) sind im allgemeinen unabhängig vom Kation hellgelb gefärbt. Diese Farbe rührt von der langwelligen Seite einer Absorptionsbande her, deren Maximum im UV bei 35000 cm^{-1} liegt, wo sie auch in wässriger Lösung beobachtet wird¹. In den Kristallen sind dann isolierte, planare $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$ -Komplexe vorhanden². Gelegentlich treten aber während der Kristallisation Phasen auf, deren Farben über orange bis zu dunkelrot reichen können³. Diese wandeln sich meist rasch in die gelben Formen um. Bei den Ca-Salzen wurde nun eine stabilere rote Phase gefunden, die oberhalb 50°C aus der gesättigten Lösung auskristallisiert. Deren Zusammensetzung, $Ca[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 3,5\text{ H}_2\text{O}$, weist einen geringeren Wassergehalt auf als die unterhalb 50°C auftretende Phase $Ca[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$, welche gelb gefärbt ist.

Nadelförmige Einkristalle des roten $Ca[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 3,5\text{ H}_2\text{O}$ wurden erhalten, nachdem eine bei 100°C gesättigte wässrige Lösung langsam auf 70°C abgekühlt worden war. Weissenberg-Aufnahmen ließen eine triklin Elementarzelle mit folgenden Abmessungen erkennen:

$$\begin{aligned} a &= 9,33 \text{ \AA} & \alpha &= 93,7^\circ \\ b &= 10,72 \text{ \AA} & \beta &= 99,3^\circ \\ c &= 6,36 \text{ \AA} & \gamma &= 115,1^\circ; \end{aligned}$$

Zellvolumen: $561,5 \text{ \AA}^3$.

Damit berechnet man für $Z=2$ Formeleinheiten pro Zelle eine Dichte $\rho(\text{ber.}) = 2,80 \text{ g/cm}^3$, während $\rho = 2,83 \text{ g/cm}^3$ gemessen wurde.

Die Intensitäten der Reflexe mit $l = \text{gerade}$ sind ziemlich gleichmäßig und stark, während für $l=2n+1$ nur wenige schwache Reflexe auftreten. Dies beweist eine Unterzelle für die stärksten Streuzentren, die Pt-Atome, in der $c'=c/2=3,18 \text{ \AA}$, die übrigen Gitterkonstanten gleich denen der Überstruktur sind. Im Kristall bilden daher die Pt-Atome lineare Ketten entlang der c -Achse, während die C_2O_4 -Gruppen der Komplexe abwechselnd auf „Lücke“ übereinander gestapelt sein dürften, wie es auch in der partiell oxydierten Phase $Mg_{0,82}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 5,3\text{ H}_2\text{O}$ der Fall ist⁴.

In der Lösung ist hier aber kein Pt^{4+} nachzuweisen, es liegt also keine partiell oxydierte Phase vor⁵. Die langwellige Lichtabsorption erfolgt polarisiert in Richtung der Pt-Kette. Man darf annehmen, daß auch die erwähnten instabilen Phasen mit roter Farbe eine analoge Kettenstruktur besitzen. Damit entsprechen diese roten Dioxalatoplatinate(II) den roten Tetracyanoplatinaten(II)⁶, die ebenfalls Pt-Ketten mit ähnlichen Abständen enthalten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch wertvolle Beihilfen.

* III. Mitt.: I. c. ⁶.

¹ A. V. BABAEVA u. M. MOSYAGINA, Doklady Akad. Nauk SSSR **64**, 823 [1949].

² R. MATTES u. K. KROGMANN, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 247 [1964].

³ A. WERNER, Z. anorg. Chem. **21**, 377 [1899].

⁴ K. KROGMANN, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 97 [1968].

⁵ K. KROGMANN u. P. DODEL, Chem. Ber. **99**, 3402 [1966].

⁶ K. KROGMANN u. D. STEPHAN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.