

## Eine zweite ungewöhnliche Kristallmodifikation von Pentabenzylcyclopentadienylthallium(I), $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{Tl}$

Herbert Schumann <sup>\*</sup>, Christoph Janiak,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Bundesrepublik Deutschland)*

Masood A. Khan und Jerold J. Zuckerman <sup>\*</sup>

*Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, OK, 73019 (U.S.A.)*

(Eingegangen den 5. April 1988)

### Abstract

The crystal structure has been determined of the needle modification of  $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{Tl}$  (**1**), obtained from  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  and  $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{H}$  in hexane. The needle modification of **1** consists of an almost linear chain of monomeric molecules with covalent thallium–cyclopentadienyl interactions. Each thallium atom is shielded by five benzyl groups.

### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur der Nadelmodifikation von  $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{Tl}$  (**1**), erhalten aus  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{H}$  in Hexan, wurde bestimmt. In seiner Nadelmodifikation bildet **1** eine beinahe lineare Kette, bestehend aus monomeren Molekülen mit einer kovalenten Thallium–Cyclopentadienyl Wechselwirkung. Jedes Thallium Atom wird von fünf Benzylgruppen abgeschirmt.

### Einleitung

Thalliumcyclopentadienide zeigen in Abhängigkeit von den Ringsubstituenten bemerkenswerte Unterschiede hinsichtlich ihrer Stabilität und Löslichkeit: Cyclopentadienylthallium(I),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ , ist stabil gegenüber Luft und Wasser und unlöslich in normalen organischen Lösungsmitteln [1–3], Methyl- und Pentamethylcyclopentadienylthallium(I),  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Tl}$  [4] und  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Tl}$  [5], sowie andere alkylsub-

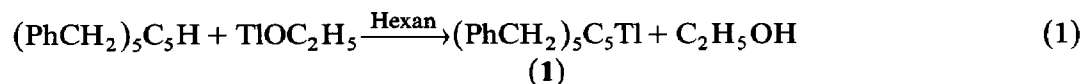
<sup>\*</sup> Verstorben am 4. Dezember 1987.

stituierte Cyclopentadienylthallium(I)-Komplexe [6] sind ausserordentlich luftempfindlich, aber in organischen Solventien löslich; Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienylthallium,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Tl}$ , ist sowohl luftstabil, als auch ziemlich löslich in aromatischen Lösungsmitteln [7]; perphenylierte Cyclopentadienylthallium-Verbindungen, wie  $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Tl}$ ,  $(^t\text{BuC}_6\text{H}_4)\text{Ph}_4\text{C}_5\text{Tl}$  und  $\text{Ph}_4\text{HC}_5\text{Tl}$ , sind unlöslich und nur zum Teil luftstabil [8].

Die aus dieser Gruppe röntgenographisch untersuchten Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$  [9,10],  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Tl}$  [5] und  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl}$  [11] zeigen trotz ihrer unterschiedlichen Eigenschaften eine ähnliche polymere Struktur aus zick-zack förmig gewinkelten Ketten.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Tl}$  [11] bildet ein hexamerer "doughnut" Molekül.

## Ergebnisse und Diskussion

Pentabenzylcyclopentadienylthallium (**1**) entsteht in zwei luft- und lichtstabilen Modifikationen durch Zugabe von Thalliummethoxid zu einer Lösung von Pentabenzylcyclopentadien [12] in Hexan oder Toluol [8] und wird in guter Ausbeute direkt aus der Hexan-Reaktionslösung in kristalliner Form erhalten (Gl. 1):



In Abhängigkeit von der Kristallisationsgeschwindigkeit entstehen zwei Modifikationen: Bei schneller, kinetisch kontrollierter Kristallisation werden hellgelbe, nadelförmige, bei langsamer, thermodynamisch kontrollierter Kristallisation dagegen gelbe parallelepipedförmige Kristalle erhalten.

In der Parallelepipedmodifikation liegen kovalente Moleküle vor, die durch Tl-Tl-Wechselwirkung zu dimeren Einheiten assoziiert sind [13].

Die Röntgenstrukturanalyse der nadelförmige Kristallmodifikation von **1** zeigt, dass die Verbindung monomer ist. In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten angegeben, in Tab. 2 sind ausgewählte Bindungsabstände und Winkel aufgelistet. Die monomeren Moleküle von **1** weisen im Kristallverband eine kettenförmige, fast lineare Anordnung auf (Fig. 1), mit kristallographisch bedingter gegenläufiger Anordnung der Kettenstränge.

Der Tl-Cp(Ringzentrum)  $\cdots$  Tl<sup>\*</sup>-Winkel beträgt 175.7(1)°. Die Ausdehnung der Kettenstruktur erfolgt entlang der Längsachse der Kristallnadel (parallel zur *a*-Achse der Elementarzelle). Da die Moleküle einer Kette sich nur um eine Einheitstranslation unterschieden sind die Cp-Ringe ekliptisch und parallel angeordnet. Die Struktur ist in der Indium(I)- oder Thallium(I)-Chemie insofern ungewöhnlich, als am Metallatom in **1** keine Winkelung auftritt, d.h. es wird kein stereochemischer Effekt des freien Elektronenpaares am Tl-Atom beobachtet. Die polymeren Vergleichsstrukturen  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{In})_n$  [9],  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl})_n$  [9],  $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{Tl})_n$  [5],  $((\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_n$  [14],  $((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_n$  [11] und  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Tl})_6$  [11] zeigen alle eine relativ starke Winkelung am In oder Tl. Eine gewisse Ähnlichkeit besteht lediglich mit der Struktur von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Tl}$  [15], eine Substanz, die ebenfalls in Form diskreter Moleküle mit fast linearer Kettenführung vorliegt. Die stärkere Acceptorfunktion des Diborolylliganden im Vergleich zum isolobalen Cyclopentadienylanion erklärt hier die Ausbildung monomerer Moleküle.

Tabelle 1

Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **1** (Nadelmodifikation)

Atom	x	y	z
Tl	0.04189(2)	0.11085(1)	0.25613(1)
C(1)	0.3989(5)	0.1244(2)	0.3182(2)
C(2)	0.3852(4)	0.0625(2)	0.2973(2)
C(3)	0.3663(4)	0.0599(2)	0.2215(2)
C(4)	0.3661(4)	0.1201(2)	0.1954(2)
C(5)	0.3857(4)	0.1600(2)	0.2548(2)
C(1A)	0.4246(5)	0.1478(2)	0.3940(2)
C(11)	0.6036(5)	0.1793(2)	0.4163(2)
C(12)	0.7701(5)	0.1491(2)	0.4161(2)
C(13)	0.9323(5)	0.1787(2)	0.4368(2)
C(14)	0.9351(6)	0.2382(2)	0.4581(2)
C(15)	0.7721(6)	0.2689(2)	0.4585(2)
C(16)	0.6090(5)	0.2392(2)	0.4378(2)
C(2A)	0.4056(5)	0.0090(2)	0.3465(2)
C(21)	0.6006(4)	-0.0111(2)	0.3687(2)
C(22)	0.7346(5)	-0.0063(2)	0.3229(2)
C(23)	0.9107(5)	-0.0272(2)	0.3433(2)
C(24)	0.9571(5)	-0.0509(2)	0.4104(2)
C(25)	0.8251(6)	-0.0547(2)	0.4566(2)
C(26)	0.6496(5)	-0.0359(2)	0.4360(2)
C(3A)	0.3549(5)	0.0033(2)	0.1771(2)
C(31)	0.1697(5)	-0.0278(2)	0.1673(2)
C(32)	0.0182(5)	0.0011(2)	0.1306(2)
C(33)	-0.1501(5)	-0.0268(2)	0.1218(2)
C(34)	-0.1730(5)	-0.0836(2)	0.1487(2)
C(35)	-0.0243(6)	-0.1131(2)	0.1843(2)
C(36)	0.1461(5)	-0.0854(2)	0.1933(2)
C(4A)	0.3549(5)	0.1384(2)	0.1184(2)
C(41)	0.5340(5)	0.1334(2)	0.0852(2)
C(42)	0.5423(5)	0.0999(2)	0.0234(2)
C(43)	0.6999(6)	0.0986(2)	-0.0102(2)
C(44)	0.8502(6)	0.1313(2)	0.0164(2)
C(45)	0.8452(5)	0.1649(2)	0.0779(2)
C(46)	0.6892(5)	0.1654(2)	0.1123(2)
C(5A)	0.4020(5)	0.2278(2)	0.2515(2)
C(51)	0.2274(5)	0.2622(2)	0.2281(2)
C(52)	0.2024(7)	0.2929(2)	0.1632(2)
C(53)	0.0378(8)	0.3231(2)	0.1437(3)
C(54)	-0.0962(7)	0.3251(2)	0.1874(4)
C(55)	-0.0721(6)	0.2952(2)	0.2515(3)
C(56)	0.0884(5)	0.2645(2)	0.2721(3)

Verknüpft mit dem Vorliegen monomerer Moleküle in **1** besteht ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den Strukturen der übrigen festen Cp-Tl-Komplexe in der Nichtäquidistanz des Thallium-Atoms zu den benachbarten Pentabenzylcyclopentadienylliganden in der Kette von **1**. In den (CpTl)<sub>n</sub>-Strukturen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Tl, Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>Tl, (NC)<sub>2</sub>C=C(CN)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Tl, (Me<sub>3</sub>Si)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Tl und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Tl liegen die Thalliumatome nahezu äquidistant zwischen den Cyclopentadienylliganden mit *d*(Tl-Cp) 3.2(1) [9], 2.71(1) [5], 3.01–3.06 [14], 2.71–2.84 und 2.74–2.78 Å [11], wobei die Länge der Abstände als ein Mass für den ionischen Bindungsanteil, die

Grösse der Winkelung als ein Mass für die kovalente Metall–Ligand–Wechselwirkung herangezogen werden kann [16]. Der kürzere Tl–Cp-Abstand in  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Tl}$  und den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Cp–Thallium Verbindungen zeigt demzufolge einen höheren Grad an kovalenter Bindung an [11]. Der in **1** weiter verkürzte Tl–Cp-Abstand von 2.494(4) Å zum nächstgelegenen Cyclopentadienyling kann, zusammen mit der

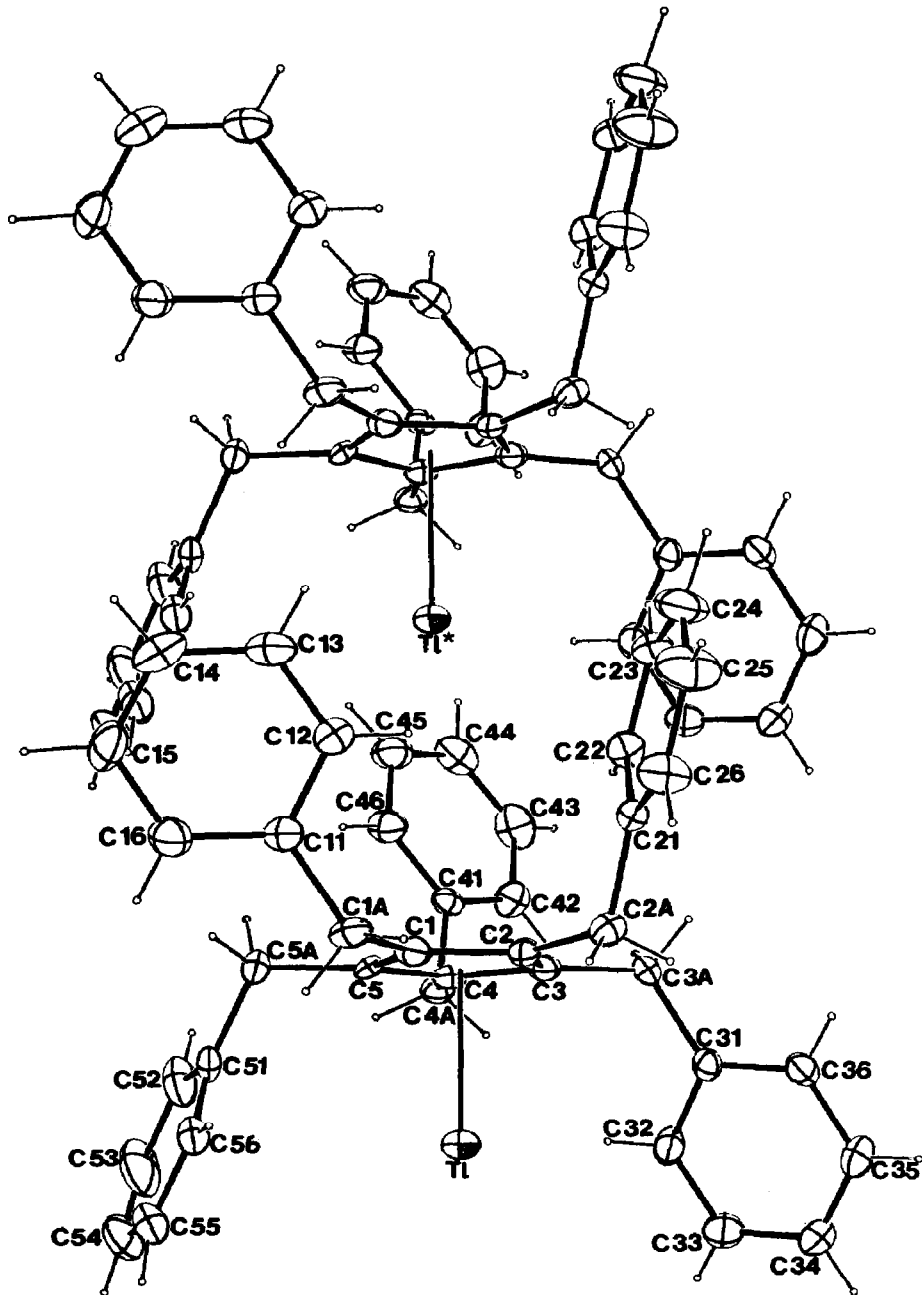


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von Molekülen der nadelförmigen Modifikation von Pentabenzylcyclopentadienylthallium (**1**) mit dem angewandten Nummerierungsschema für die C-Atome.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für **1** (Nadelmodifikation)

Tl–C(1)	276.8(3)	Tl–C(2)	277.3(3)
Tl–C(3)	278.7(3)	Tl–C(4)	277.3(3)
Tl–C(5)	275.9(3)	Tl–Cp... Tl*	175.7(1)
Tl–Cp(Ringzentrum)	249.4(4) gebunden		
Tl*... Cp(Ringzentrum)	487.6(4) nicht gebunden		
Tl–Cp(Ebene)	248.9(1)		
<i>schwache Wechselwirkungen:</i>			
Tl... C(31)	366.8	Tl... C(32)	338.2
Tl... C(33)	411.3	Tl... C(51)	367.8
Tl... C(55)	416.1	Tl... C(56)	342.6
Tl... H(32)	317.7	Tl... H(56)	321.8
Tl*... C(12)	390.4	Tl*... C(13)	389.3
Tl*... C(22)	375.2	Tl*... C(23)	365.2
Tl*... C(45)	370.2	Tl*... C(46)	373.4
Tl*... H(12)	349.7	Tl*... H(13)	356.9
Tl*... H(22)	340.7	Tl*... H(23)	316.8
Tl*... H(45)	357.3	Tl*... H(46)	351.5

C–C Bindungslängen und -winkel für den Cp-Ring und die Phenylgruppen sind normal.

Nichtäquidistanz der Tl-Atome zu den Cp-Ringen somit nur im Sinne einer kovalenten Tl–Cp-Wechselwirkung gedeutet werden. Dies steht im Einklang mit dem aus Mikrowellenspektren ermittelten Tl–Cp-Abstand von 2.41(1) Å [17] für gasförmiges, monomeres  $C_5H_5Tl$ , für das theoretische Berechnungen [18] einen starken kovalenten Bindungsanteil ergeben.

Der Zusammenhalt der Kettenglieder in **1** beruht bei einem Abstand vom Tl zum  $(PhCH_2)_5C_5$ -Ring des nächsten Moleküls von 4.876(4) Å entweder auf einer Tl\*–Ph-Wechselwirkung oder auf den Van-der-Waal's Kräften der organischen Benzyl-Hülle bzw. einer Kombination von beiden. Die leichte Löslichkeit von **1** spricht für das Vorliegen nur schwacher Wechselwirkungen.

Bemerkenswert ist weiterhin die Orientierung der Benzylgruppen zum Thallium. Die Koordinationssphäre des Thalliums wird von zwei Benzylgruppen des eigenen Pentabenzylliganden und drei Benzylgruppen vom Liganden des nächsten Kettengliedes flankiert (Fig. 1). Die jeweils kürzesten Abstände ergeben sich dabei zu je einem der *ortho*-Kohlenstoffe der beiden eigenen Benzylgruppen (Tl... C: 3.426 Å, C(56); 3.382 Å, C(32)) und je einem der *meta*-Kohlenstoffe der drei "fremden" Benzylgruppen (Tl\*... C: 3.652 Å, C(23); 3.893 Å, C(13); 3.702 Å, C(45)). Der von den flankierenden Benzylgruppen aufgespannte Hohlraum kann als vornehmlicher "Aufenthaltort" des freien Elektronenpaares am Tl angenommen werden. Eine vergleichbare Schutzschildanordnung der Benzylgruppen um ein Metallzentrum mit freiem Elektronenpaar wurde auch in den luftstabilen Komplexen Decabenzylgermanocen, -stannocen und -plumbocen [19,20], sowie in der Parallelepipedmodifikation von **1** [13] gefunden.

## Experimentelles

Die Umsetzung wurde unter Schutzgas in Schlenk Kolben durchgeführt.

*Pentabenzylcyclopentadienylthallium (1)*

Zu einer Lösung von 1.40 g (2.70 mmol) Pentabenzylcyclopentadien [12] in 40 ml Hexan tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 15 min eine Mischung aus 0.68 g (2.70 mmol) Thalliummethoxid (Aldrich) und 1 ml Hexan. Die Lösung färbt sich gelb und ein leichter Niederschlag fällt aus. Nach weiteren 10 min Rühren lässt man absetzen und dekantiert die klare gelbe Lösung. Kurzes, vorsichtiges Einengen, Eiskühlung oder Zugabe von Impfkristallen setzt einen spontanen Kristallisationsprozess bei Raumtemperatur in Gang. Nach 4 Tagen werden die gelben nadelförmigen Kristalle gesammelt (Ausbeute 0.95 g; 49%). Aus der Mutterlauge kann durch vorsichtiges Einengen und Eiskühlung die Kristallmodifikation der Parallelepiped erhalten werden (Ausbeute 0.51 g; 26%, siehe Lit. [8,13]). Beide Modifikationen werden bei 60 °C dunkel, erweichen bei 80 °C, die Nadeln schmelzen bei 133–136 °C, die Parallelepiped bei 137–140 °C. Charakterisierung beider Modifikationen durch Elementaranalysen, IR-, Massen- und NMR-Spektren (siehe Lit. [8]).

*Röntgenstrukturanalyse*

Kristalldaten für **1** (Nadelmodifikation): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  7.365(2),  $b$  22.124(4),  $c$  18.869(3) Å,  $\beta$  96.63(2)°,  $V$  3054.0 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  1.566 g cm<sup>-3</sup> für  $Z = 4$ . Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer,  $135 \pm 2$  K, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\theta/2\theta$ -Scans, Lorentz- und Polarisationskorrektur, numerische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst. 6150 unabhängige Reflexe, davon 4212 "beobachtet" mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.020$ ,  $R_w = 0.021$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53200, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank**

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für C.J.), der NATO, sowie dem U.S. Office of Naval Research (J.J.Z.) gefördert.

**Literatur**

- 1 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 207.
- 2 H. Meister, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 533.
- 3 F.A. Cotton und L.T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 269.
- 4 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.
- 5 H. Werner, H. Otto und H.J. Kraus, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1986) C57.
- 6 A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.I. Fedin, N.S. Kochetkova, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov und E.V. Leonova, *Dokl. Chem.*, 177 (1967) 1064.
- 7 P. Jutzi und W. Leffers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1735.
- 8 H. Schumann, C. Janiak und H. Khani, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 347.
- 9 E. Frasson, F. Menegus und C. Panattoni, *Nature*, 199 (1963) 1087.
- 10 J.F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier und D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.*, 8 (1975) 386.
- 11 S. Harvey, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, M.F. Lappert und G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) C1.
- 12 S.S. Hirsch und W.J. Bailey, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4090.

- 13 H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt und U. Börner, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 789.
- 14 M.B. Freeman, L.G. Sneddon und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5194.
- 15 K. Stumpf, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 71.
- 16 M.E. O'Neill, K. Wade, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 1, 1982, S. 15.
- 17 J.K. Tyler, A.P. Cox und J. Sheridan, *Nature*, 183 (1959) 1182.
- 18 E. Canadell, O. Eisenstein und J. Rubio, *Organometallics*, 3 (1984) 759.
- 19 H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel und J.J. Zuckerman, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 733.
- 20 H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M.D. Rausch, J.J. Zuckerman und M.J. Heeg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2656.