

Synthese und Eigenschaften von Trimesitylthallium. Ein Vergleich der Trimesitylelement-Verbindungen der 13. Gruppe

Janet Blümel

München, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität

Bert Werner, Thomas Kräuter und Bernhard Neumüller*

Marburg, Fachbereich für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1996.

Professor Armin Berndt zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von TiCl_3 mit MesMgBr ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) in THF bei 0°C liefert Trimesitylthallium, TiMes_3 (**2**). **2** wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie untersucht. Die Röntgenstrukturanalyse ergab ein isostrukturell zu InMes_3 (**1a**) kristallisierendes Molekül, dessen Tl-Zentrum planar von den drei Mesitylsubstituenten umgeben ist. Durch Kristallisation

aus Toluol/n-Pentan konnte eine neue Modifikation des InMes_3 (**1b**) erhalten werden, die im Gegensatz zu **1a** und **2** ($\text{P2}_1/\text{n}$) in der Raumgruppe $\text{C2}/\text{c}$ kristallisiert, wobei die Moleküle von **1b** C_2 -Symmetrie besitzen. Die Trimesitylelement-Verbindungen EMes_3 ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) werden miteinander verglichen.

Synthesis and Properties of Trimesitylthallium. A Comparison of the Trimesitylelement Compounds of Group 13

Abstract. The reaction of TiCl_3 with MesMgBr ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) in THF at 0°C gives trimesitylthallium, TiMes_3 (**2**). **2** has been characterized with NMR, IR and MS techniques as well as by an X-ray structure determination. **2** crystallizes isostructural to InMes_3 (**1a**). The molecules of **2** are coordinated by the three mesityl substituents in a planar fashion. A new modification of InMes_3 (**1b**) could be obtained by recrystallization of InMes_3 from toluene/n-pentane in

the space group $\text{C2}/\text{c}$. The literature known modification **1a** and the new metallane **2** crystallize in the space group $\text{P2}_1/\text{n}$. The molecules in **1b** possess C_2 -symmetry. The trimesitylelement compounds EMes_3 ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) have been compared with each other.

Keywords: Organoindium compound; organothallium compound; crystal structures

1 Einleitung

Die Reihe der Trimesitylderivate von Elementen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems bzw. 13. Gruppe wurde, bis auf das schwerste Homologe TiMes_3 (**2**), bezüglich ihrer Reaktionen und strukturellen Eigenschaften gut untersucht [1–5]. Besonders das GaMes_3 und das InMes_3 haben sich in der jüngsten Zeit als

wertvolle Edukte zur Darstellung Gallium- und Indium-haltiger Ring- und Käfigverbindungen bewährt [6–18]. Dabei führt die Anwesenheit des Mesitylrestes zu unterschiedlichem Verhalten in Lösung und Festkörper, wenn das Zentralatom vom Bor bis zum Indium variiert wird. Während für das BMes_3 in Lösung offensichtlich Ligand-Ligand-Wechselwirkungen durch Kontakt der ortho-ständigen Methylgruppen von Bedeutung sind [1], werden beim Indium agostische $\text{In} \cdots \text{H}-\text{C}(\text{Methyl})$ -Kontakte in Betracht gezogen [4].

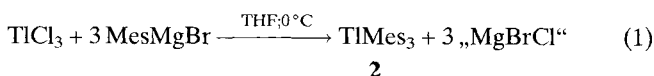
In dieser Arbeit soll das Verhalten des TiMes_3 (**2**) und die Einordnung in die Reihe der anderen Homologen diskutiert werden. Daneben liefert die Existenz der neuen Modifikation von InMes_3 (**1b**) zusätzliche Erkenntnisse.

* Korrespondenzadresse:

Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße
D-35032 Marburg/Lahn

2 Darstellung und Charakterisierung von TlMes₃ (2)

Wird TlCl₃ in THF bei 0 °C mit MesMgBr versetzt, kann nach Aufarbeitung und Kristallisation aus n-Pentan **2** in Form gut ausgebildeter Kristalle isoliert werden [Gl. (1)].



Bei **2** handelt es sich um einen farblosen, feuchtigkeit- und sauerstoffempfindlichen Festkörper.

Lösungen von **2** in C₆D₆ zeigen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum Signale, die bezüglich ihrer Lage denen des InMes₃ sehr ähnlich sind (vgl. Tab. 1) [4]. Allerdings werden zusätzlich Kopplungen mit den ²⁰³Tl- und ²⁰⁵Tl-Kernen beobachtet, wobei die Signallagen der Isotope zumeist zusammenfallen, da sich das magnetogyrische Verhältnis γ der Isotope nur wenig unterscheidet [19, 20]. Aufgrund der höheren natürlichen Häufigkeit des Isotopes ²⁰⁵Tl (70,5%) sind die hier diskutierten Werte auf diesen Kern bezogen. Für die Protonen der ortho-ständigen Methylgruppen wird ein Signal bei 2,17 ppm [⁴J(TlH) = 32,3 Hz] und für die der para-ständigen eines bei 2,07 ppm [⁶J(TlH) = 17,9 Hz] gefunden. Die meta-ständigen Aryl-Protonen verursachen eine Resonanz bei 6,85 ppm [⁴J(TlH) = 100,3 Hz]. Anscheinend nimmt der Betrag der Kopplungskonstante ⁿJ(TlH) mit der Anzahl der elektronegativen Substituenten zu. Die höchsten Werte werden dafür in der Reihe TlMes₃, Mes₂Tl(OOCCF₃) [$\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$: 2,43 ppm, ⁴J(TlH) = 49 Hz; $\text{CH}_3\text{-C}^4$: 2,60 ppm, ⁶J(TlH) = 36 Hz; $\text{H-C}^{3/5}$: 7,13 ppm, ⁴J(TlH) = 168 Hz] und MesTl(OOCCF₃)₂ [$\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$: 2,28 ppm, ⁴J(TlH) = 114 Hz; $\text{CH}_3\text{-C}^4$: 2,50 ppm, ⁶J(TlH) = 64 Hz; $\text{H-C}^{3/5}$: 7,05 ppm, ⁴J(TlH) = 460 Hz] beim MesTl(OOCCF₃)₂ gemessen [21]. Eine sehr ähnliche Reihe läßt sich aus TlPh₃, Ph₂Tl(OOCCF₃) und PhTl(OOCCF₃)₂ aufstellen [21, 22]. Von den ¹³C-NMR-Daten ist besonders die ¹J(TlC)-Kopplung für das *ipso*-C-Atom interessant. 5237 Hz liegen bei **2** vor, während für MesTl(OOCCF₃)₂ 8841 Hz und für PhTl(OOCCF₃)₂ 9902 Hz gefunden wurden [23], womit der für die Tl-H-Kopplungen beobachtete

Trend hier ebenfalls von Bedeutung scheint. Das ²⁰⁵Tl-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 4566 ppm ($W_{1/2} = 427$ Hz). Der Wert liegt in dem Bereich, den man für ein Organothallan erwarten kann, wenn mit TlMe₃ (4753 ppm), TlEt₃ (4963 ppm) oder TlPh₃ (3814 ppm) verglichen wird [24].

Bei einem Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten in der homologen Reihe der Trimesitylverbindungen der 13. Gruppe fällt auf, daß die Resonanz des *ipso*-C-Atoms vom Al bis zum Tl einen Tieffeldshift von 143,5 nach 162,0 ppm erfährt, der mit der zunehmenden Elektronegativität der Metalle einhergeht. Andere signifikante Zusammenhänge bezüglich der Kernresonanzdaten sind nicht zu erkennen.

Die IR-Spektren der Trimesitylverbindungen sollten Auskunft über die MC₃-Valenzschwingungen und eventuell vorhandene, und für InMes₃ postulierte, agostische M...H-C-Wechselwirkungen geben [4]. Dabei ist zu bedenken, daß alle Zentralatom-Kohlenstoff-Schwingungen einen starken Ring-Schwingungsanteil beinhalten [27]. Wir ordnen den Banden bei 590 (GaMes₃, D₃-Symmetrie), 539 [InMes₃ (**1a**), C₁-Symmetrie; RE: 547 cm⁻¹] sowie 536 und 486 cm⁻¹ (**2**, C₁-Symmetrie) einen hohen M-C-Streckschwingungscharakter zu. Eine Analyse der Schwingungsspektren von PhTlF₂ kommt zu dem Schluß, daß hier die Schwingung bei 283 cm⁻¹ einen hohen M-C-Valenzschwingungsanteil besitzt [28].

Die agostische M...H-C-Wechselwirkungen können zumindest durch die IR-Spektren von **1a/b** und **2** nicht bestätigt werden. Die in [4] angegebene Bande bei 2710 cm⁻¹ ist für alle Derivate MesX zu finden und kann zusammen mit der Absorption bei 2860 cm⁻¹ Obertönen von Methyl-CH-Deformationen zugeschrieben werden [27].

Das EI-Massenspektrum von **1b** und **2** zeigt nur im Fall von **1b** den Molpeak in geringer Intensität ($m/z = 472$). Das intensitätsstärkste Signal wird aber in beiden Fällen vom Kation (MMes₂)⁺ verursacht (**1b**: $m/z = 353$; **2**: $m/z = 443$). Die Stabilität der Kationen [MR₂]⁺ ist typisch für die schweren Vertreter der 13. Gruppe. Sie besitzen normalerweise eine line-

Tabelle 1 Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (ppm) von EMes₃ (E = B, Al, Ga, In, Tl)

E	¹ H			¹³ C					Lit.	
	$\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$	$\text{CH}_3\text{-C}^4$	$\text{H-C}^{3/5}$	¹ C	$\text{C}^{2/6}$	$\text{C}^{3/5}$	C^4	$\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$		$\text{CH}_3\text{-C}^4$
B ^{b)}	1,98	2,24	°)	144,1	140,5	128,6	139,0	21,2	22,8	[25, 26]
Al ^{d)}	2,38	2,12	6,69	143,5	144,4	127,1	138,9	24,2	21,8	[2]
Ga ^{e)}	2,33	2,14	6,70	144,7	142,4	127,1	138,4	24,1	21,0	[3, a)]
In ^{f)}	2,34	2,17	6,81	150,4	140,6	127,8	136,2	25,2	21,3	[4]
Tl ^{g)}	2,17 ^{g)}	2,07 ^{h)}	6,85 ⁱ⁾	162,0 ^{j)}	142,9 ^{k)}	129,5 ^{l)}	137,3 ^{m)}	23,7 ⁿ⁾	21,2 ^{o)}	a)

a) Diese Arbeit; b) CDCl₃, CCl₄; c) keine Angaben; d) keine Angaben über Lösungsmittel; e) C₆D₆; f) d⁸-Toluol; g) ⁴J(TlH) = 32,3 Hz; h) ⁶J(TlH) = 17,9 Hz; i) ⁴J(TlH) = 100,3 Hz; j) ¹J(TlC) = 5237 Hz; k) ²J(TlC) = 226 Hz; l) ³J(TlC) = 221 Hz; m) ⁴J(TlC) = 47 Hz; n) ³J(TlC) = 226 Hz; o) ²J(TlC) = 27 ppm.

are Struktur wie das $[\text{InMes}_2]^+$ oder das $[\text{TlMes}_2]^+$, da sie isovalenzelektronisch zur entsprechenden Quecksilberverbindung HgR_2 sind [29, 30, 38].

Tabelle 2 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **1b** und **2** (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator)

Verbindung	1b	2
Vierkreisdiffraktometer	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{In}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Tl}$
Formelmass (g/mol)	472,38	561,94
Kristallabmessungen (mm)	$0,5 \times 0,6 \times 0,2$	$0,25 \times 0,2 \times 0,1$
a (pm)	1031,7(2)	871,6(1)
b (pm)	1292,5(3)	2198,0(3)
c (pm)	1830,4(3)	1250,6(1)
β (°)	105,31(1)	95,02(1)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	2354,2(8)	2386,7(5)
Raumgruppe	monoklin; C2/c (Nr. 15 [46])	monoklin; P2 ₁ /n (Nr. 14)
Z	4	4
$d_{\text{rönt}}$ (g/cm ³)	1,333	1,564
Meßtemperatur (K)	233	213
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	10,1	67,8
Meßbereich (°)	$2 < 2\theta < 50$	$4,6 < 2\theta < 50$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-1 \leq h \leq 11$ $-1 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$	$-10 \leq h \leq 0$ $-26 \leq k \leq 0$ $-14 \leq l \leq 14$
Scanmodus	ω -scan	ω -scan
Scanbreite (°)	1,2	(0,6 + 0,49tg θ)
gemessene Reflexe	2738	4545
symmetrieunabhängige Reflexe	2023	4125
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R ₁	1691	3029
Anzahl der Parameter	201	254
Strukturlösung (SHELXTL-Plus)	Patterson-Methode	
Verfeinerung	SHELXL-93 [47]	
H-Atome	^{a)}	^{b)}
R ₁	0,0308	0,0351
wR ₂	0,0714 ^{e)}	0,1588 ^{d)}
Max. Restelektronendichte ($e/\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	0,81	1,83 ^{e)}

^{a)} Die Lagen der H-Atome wurden einer Differenzfourier-Synthese entnommen und frei verfeinert. Die beiden Sets von je drei Methylprotonen an C15 wurden dabei aufgrund der C₂-Symmetrie jeweils mit dem Besetzungsfaktor 0,5 versehen.

^{b)} Die Positionen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

^{c)} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,046 \cdot P)^2]$, $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]$.

^{d)} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0899 \cdot P)^2]$. ^{e)} Restelektronendichte am Tl-Zentrum.

Kristallstrukturanalysen von InMes₃ (**1b**) und TlMes₃ (**2**)

Die Tab. 2 enthält die Kristalldaten von **1b** und **2**. In Tab. 3 und 5 sind die Atomkoordinaten von **1b** und **2** aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1b** und **2** sind in den Tab. 4 und 6 enthalten. Ein Vergleich von Element-Kohlenstoff-Abständen befindet sich in Tab. 7.

Tabelle 3 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome (10^{-22} m^2) von **1b** ^{a)}

Atom	x	y	z	U _{eq}
In1	0	0,08803(2)	0,25	3,66(1)
C1	0	-0,0794(3)	0,25	3,4(1)
C11	0,1028(3)	-0,1345(3)	0,2999(2)	3,7(1)
C12	0,1010(4)	-0,2424(3)	0,2996(2)	3,9(1)
C13	0	-0,2966(3)	0,25	3,8(2)
C14	0,2172(5)	-0,0803(4)	0,3544(3)	5,5(1)
C15	0	-0,4131(5)	0,25	5,6(2)
C2	0,0223(3)	0,1727(2)	0,3550(2)	3,5(1)
C21	0,0991(3)	0,2636(3)	0,3690(2)	4,0(1)
C22	0,1063(4)	0,3218(3)	0,4328(2)	4,6(1)
C23	0,0383(4)	0,2934(3)	0,4850(2)	4,4(1)
C24	-0,0355(4)	0,2036(3)	0,4726(2)	4,3(1)
C25	-0,0443(3)	0,1427(2)	0,4095(2)	3,7(1)
C26	0,1779(7)	0,3005(4)	0,3146(4)	6,7(2)
C27	0,0430(8)	0,3603(5)	0,5536(3)	7,3(2)
C28	-0,1253(5)	0,0441(3)	0,4002(3)	5,2(2)

^{a)} Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationsdienst Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405592 und CSD-405634, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 4 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **1b**

In1–C1	216,4(4)	C1–In1–C2	120,27(8)
In1–C2	217,1(3)	C2–In1–C2 a	119,4(1)
C1–C11	139,8(4)	C11–C1–C11 a	118,8(4)
C2–C21	140,2(4)	C21–C2–C25	117,4(3)
C2–C25	140,6(5)	In1–C1–C11	120,6(2)
		In2–C2–C21	120,4(2)
		In2–C2–C25	122,1(2)

Abb. 1 zeigt ein C₂-symmetrisches Molekül von **1b**. Das Metallatom ist planar von drei C-Atomen umgeben, wobei der mittlere In–C-Abstand von 217 pm dem in **1a** entspricht. Überraschenderweise ist **1b** isotyp (Abb. 2) zum BMes₃, während AlMes₃ und GaMes₃ isostrukturell in P₃ in Form von C₃-symmetrischen Molekülen kristallisieren (C₃-Lagesymmetrie aber nahezu D₃-Symmetrie). **1a** und **2** wiederum bevorzugen eine isostrukturelle Packung in P2₁/n mit der

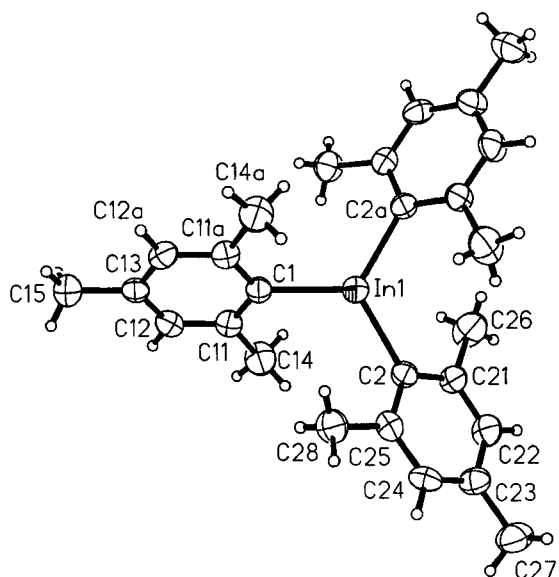


Abb. 1 Darstellung eines Moleküls von **1b** (Schwingungsellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit)

Symmetrie C_1 (Abb. 3). Allen ist gemeinsam, daß die Mes-Substituenten der Moleküle propellerähnlich aus der MC_3 -Ebene nach der selben Seite um die $M-C$ -Achse herausgedreht sind. Durch eine geringe Torsion um die $M-C$ -Achse kann so leicht in allen Fällen eine D_3 -Symmetrie erhalten werden. Die Einstellwinkel der Ringe $C1 \rightarrow C15$ und $C2 \rightarrow C25$ zur Ebene $In1/C1/C2/C3$ betragen 51° bzw. 41° in **1b**. Die entsprechenden Winkel im BMe_3 liegen bei 51° und 50° . Für die isostrukturellen Metallane $AlMe_3$ und $GaMe_3$ wird ein Winkel von 56° gefunden während die beiden isostrukturellen höheren Homologen **1a** und **2** Winkel von 70° (**1b**: $C21 \rightarrow C26$, **2**: $C1 \rightarrow C15$), 43° (**1b**: $C11 \rightarrow C16$, **2**: $C3 \rightarrow C35$) und 35° (**1b**: $C31 \rightarrow C36$, **2**: $C2 \rightarrow C25$) aufweisen. Aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion ist nur eine geringe Verlängerung des $M-C$ -Atomabstandes von **1a/b** nach **2** zu beobachten (mittlerer Wert $Tl-C$: 219 pm; Abb. 4). Ebensovienig verwundert die isostrukturelle Beziehung zwischen $AlMe_3$ und $GaMe_3$, da hier durch die Kontraktion der ersten Übergangselement-Reihe der $Al-C$ -Ab-

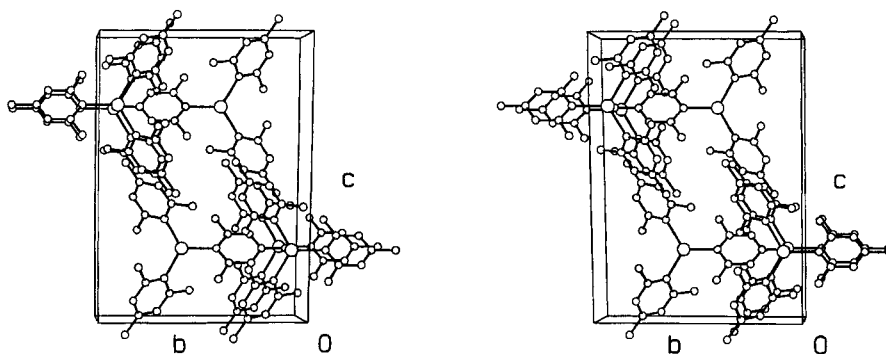


Abb. 2 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1b** (ORTEP [43])

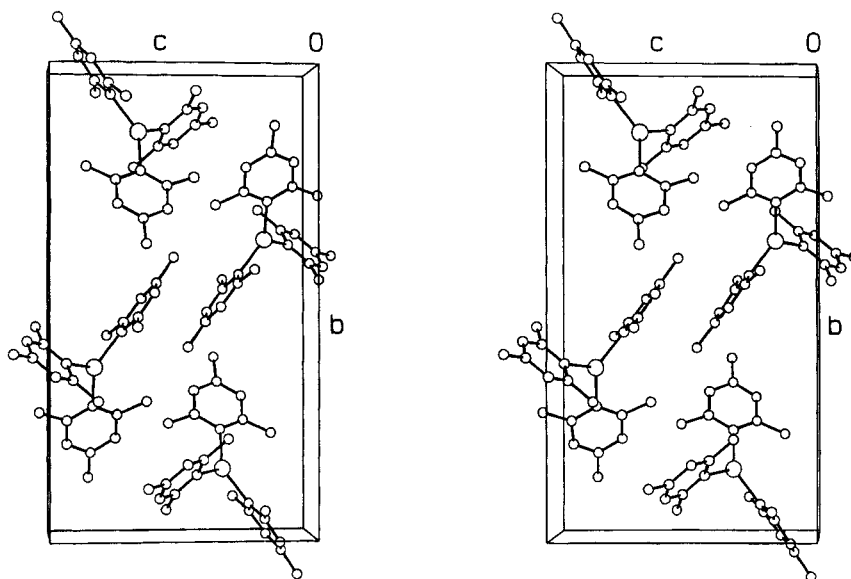


Abb. 3 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **2**

stand von 199,5(8) pm dem der Gallium-Verbindung mit 196,8(4) pm (Ga–C) sehr ähnlich ist. Große Unterschiede in den Bindungslängen sind also nur von

BMes₃ (Mittelwert B–C: 158 pm) zum AlMes₃ und beim Gang vom GaMes₃ zum InMes₃ zu erwarten.

Tabelle 6 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **2**

Tl1–C1	222,4(9)	C1–Tl1–C2	120,3(3)
Tl1–C2	218(1)	C1–Tl1–C3	116,9(3)
Tl1–C3	216,9(9)	C2–Tl1–C3	122,8(4)
C1–C11	138(1)	Tl1–C1–C11	119,2(7)
C1–C15	138(1)	Tl1–C1–C15	120,6(7)
C2–C21	141(1)	Tl1–C2–C21	121,2(7)
C2–C25	138(1)	Tl1–C2–C25	119,0(7)
C3–C31	140(1)	Tl1–C3–C31	120,4(7)
C3–C35	142(1)	Tl1–C3–C35	121,3(7)

Tabelle 7 Vergleich von Atom-Kohlenstoffabständen in ausgewählten Organometallverbindungen der 13. Gruppe (pm)^{a)}

Verbindung	E–C	Lit.
BMes ₃	157,3(4); 158,0(4)	[1]
AlMes ₃	199,5(8)	[2]
GaMes ₃	196,8(4)	[3]
InMes ₃ (1a)	216,3(5); 217,0(5)	[4]
InMes ₃ (1b)	216,4(4); 217,1(3)	
TlMes ₃ (2)	216,9(9); 218(1); 222,4(9)	
InMe ₃	212(1); 214(1); 218(1)	[31]
InPh ₃	211(1); 216(1)	[32]
In(CH ₂ Ph) ₃	218,6(7); 219,4(7); 220,5(6)	[33]
In[CH(SiMe ₃) ₂] ₃	219,6(6)	[34]
TlMe ₃ ^{b)}	222(9); 230(9); 234(9)	[35]
Tl[2-(Ph ₂ PCH ₂)C ₆ H ₄] ₃ ^{c)}	221,0(4); 221,4(4); 222,6(3)	[36]
Me ₂ TlCl ^{d)}	213,9(5)	[37]
[TlMes ₂][MesTlCl ₃] ^{e)}	212(1); 213(1); 215(1)	[38]

^{a)} Ohne verbrückende M···C-Kontakte; ^{b)} Tl KZ 3 + 2; ^{c)} Tl KZ 4; ^{d)} Tl KZ 2 + 4; ^{e)} nur Kation, Tl KZ 2 + 2.

Durch die Kürze der B–C-Bindung im BMes₃ kommt es zu einer starken Behinderung der Rotation in Lösung, die auch bei anderen B-Aryl-Derivaten untersucht wurde [1]. Die kürzesten E···C-Kontakte zwischen Zentralatom und den ortho-Methylgruppen betragen 301,7(4) (BMes₃), 319(1) (AlMes₃), 321,8(4) (**1a**), 333,8 (**1b**) und 331,2(9) pm (**2**), wobei besonders bei **1a/b** und **2** die Werte weit unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen (In···C: 400 pm; Tl···C: 405 pm [39]; Abb. 5). Daher kommen bei **1a/b** und **2** prinzipiell agostische Wechselwirkungen zwischen Metall und den H-Atomen der ortho-Methylgruppen in Frage. Da aus Röntgenbeugungsdaten bei Verbindungen, die Schweratome enthalten, keine signifikante Geometriedaten für die H-Atome entnommen werden können (trotz freier Verfeinerung der H-Lagen in **1b**), kann nur indirekt etwas über die Auswirkung der H-Atome ausgesagt werden. Eine agostische Bindungsbeziehung zwischen M- und H-Atomen

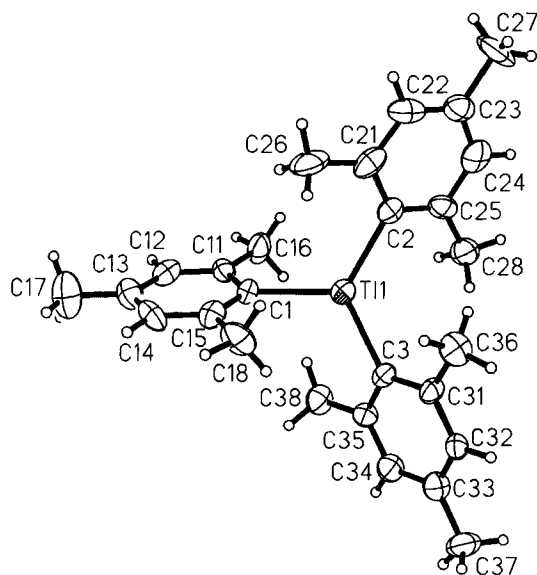


Abb. 4 Darstellung eines Moleküls von **2**

Tabelle 5 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome (10^{-22} m^2) von **2**

Atom	x	y	z	U _{eq}
Tl1	0,25911(4)	0,13804(2)	0,66714(3)	3,31(1)
C1	0,450(1)	0,1282(4)	0,5616(7)	3,3(3)
C11	0,583(1)	0,1623(5)	0,5830(8)	3,4(3)
C12	0,705(1)	0,1542(5)	0,5199(8)	4,4(4)
C13	0,696(1)	0,1142(6)	0,4357(9)	4,8(4)
C14	0,562(1)	0,0806(5)	0,4154(8)	4,8(4)
C15	0,439(1)	0,0872(5)	0,4774(7)	3,7(3)
C16	0,598(1)	0,2068(5)	0,6752(9)	5,4(4)
C17	0,827(2)	0,1065(8)	0,366(1)	8,6(6)
C18	0,293(1)	0,0507(5)	0,449(1)	5,5(4)
C2	0,123(1)	0,2211(4)	0,6633(8)	3,5(3)
C21	0,086(1)	0,2528(5)	0,5667(8)	4,9(4)
C22	-0,016(1)	0,3038(5)	0,568(1)	5,5(4)
C23	-0,076(1)	0,3232(5)	0,658(1)	4,9(4)
C24	-0,035(1)	0,2919(5)	0,752(1)	5,2(4)
C25	0,063(1)	0,2406(4)	0,7564(9)	4,1(3)
C26	0,150(2)	0,2345(6)	0,4634(9)	6,9(5)
C27	-0,187(2)	0,3775(6)	0,651(1)	8,1(6)
C28	0,102(1)	0,2125(5)	0,8647(9)	5,4(4)
C3	0,218(1)	0,0617(4)	0,7707(7)	3,2(3)
C31	0,068(1)	0,0418(4)	0,7814(8)	3,6(3)
C32	0,046(1)	-0,0091(5)	0,8470(8)	3,7(3)
C33	0,164(1)	-0,0419(5)	0,9018(9)	4,7(4)
C34	0,313(1)	-0,0208(5)	0,8905(8)	4,3(3)
C35	0,341(1)	0,0305(5)	0,8282(7)	3,5(3)
C36	-0,068(1)	0,0713(5)	0,7202(9)	5,1(4)
C37	0,133(1)	-0,0971(5)	0,968(1)	6,0(5)
C38	0,504(1)	0,0514(5)	0,8215(9)	4,8(4)

sollte zu einer Abweichung der planaren Geometrie am Zentralatom oder zu einer starken Aufweitung des Winkels C–M–C wie im Anion $[\text{NiMes}_3]^-$ [40] führen, die aber in keinem Fall, **1a/b** oder **2**, zu beobachten war.

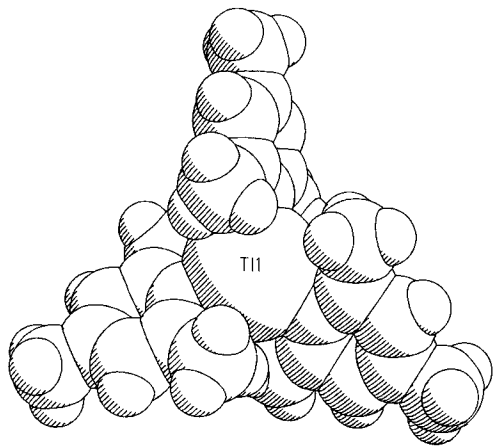


Abb. 5 Kalottendarstellung eines Moleküls von **2**

Experimenteller Teil

Für die ^1H -, ^{13}C -, und ^{205}Tl -NMR-Spektren standen die Geräte Bruker AC-300 (^1H : 300,134; ^{13}C : 75,469 MHz) und MSL-300 (^{205}Tl : 173,4 MHz; Meßbereich 6000 ppm, 90° Puls mit 11 μs Pulsbreite, Totzeit 10 μs , Pulsdelay 2 s, keine ^1H -Entkopplung) zur Verfügung. Standard ist TMS (^1H , ^{13}C) und 0,3 molare TlNO_3 -Lösung mit jeweils $\delta = 0,0$ ppm. Die IR-Spektren bzw. RE-Spektren wurden mit einem Bruker IFS-88-Spektrometer (CsI- und Polyethylenscheiben) bzw. einem Varian Cary 82 (Ar-Ionen-Laser, Coherent Model 52; 514,5 nm) angefertigt. Die Schmelzpunkte sind mit einem Bestimmungsgerät nach *Dr. Tottoli* (Büchi) gemessen worden (alle Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen; die Werte sind unkorrigiert). Die EI-Massenspektren wurden mit einem Gerät Varian CH7 a aufgenommen. Darstellung von Bindungslängen und -winkel, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- und Kristallstrukturen erfolgten mit Hilfe der Programme PLATON [41], SHELXTL-Plus [42] und ORTEP [43]. Alle Glasgeräte wurden unter Evakuieren ausgeheizt. Druckausgleich wurde mit Reinstargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden [44]. GaMes_3 [3] und TlCl_3 [45] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

InMes₃ (1b). 4,98 g (22,52 mmol) InCl_3 werden in 100 mL Et_2O bei Zimmertemperatur unter Rühren vorgelegt und mit MesMgBr [aus 1,82 g (74,88 mmol) Mg und 13,82 g (69,42 mmol) MesBr], gelöst in 100 mL Et_2O tropfenweise versetzt. Im Verlauf der Reaktion bildet sich graues flockiges „ MgBrCl “. Die Mischung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann 15 h bei Zimmertemperatur nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 100 mL Toluol versetzt und die Suspension filtriert. Das Filtrat wird 24 h bei -30°C aufbewahrt. Dabei fällt etwas Magnesiumsalz nach, das durch Filtration entfernt wird. Nach Einengen und Versetzen mit n-Pentan gewinnt

man InMes_3 als farbloses Pulver [aus dem Filtrat kristallisiert **1b** bei -30°C].

Ausbeute: 7,95 g (74,7% bezogen auf InCl_3)

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren siehe Text und Tab. 1.

EI-MS (70 eV), m/z (%): 472(1) $[(\text{M})^+]$, 425(1)

$[(\text{M}-3\text{Me}-2\text{H})^+]$, 353(100) $[(\text{M}-\text{Mes})^+]$, 198(9) $[(\text{InC}_6\text{H}_{11})^+]$, 119(28) $[(\text{Mes})^+]$, 115(42) $[(\text{In})^+]$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2723 w, 1745 w, 1720 w, 1595 m, 1548 m, 1408 s, 1287 s, 1263 s, 1233 m, 1222 w, 1169 vw, 1097 w, 1022 s, 940 vw, 923 vw, 882 vw, 880 w, 860 m, 846 vs, 805 m, 702 m, 689 w, 579 m, 555 m, 539 s (νInC_3), 469 m, 458 m, 397 m, 329 w, 293 m, 210 m, 192 m.

RE (kristallin, cm^{-1}): 2186 vw, 3016 s, 2971 s, 2910 vs, 2860 s, 2832 s, 2728 vw, 1598 m, 1559 vw, 1451 w, 1396 vw, 1377 m, 1287 s, 1018 w, 939 w, 736 vw, 700 vw, 580 w, 547 m (νInC_3), 532 sh, 324 w, 294 vw, 257 w, 155 m.

Analyse $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{In}$ (472,38): C 68,53 (ber. 68,65); H 6,98 (ber. 7,04)%.

TlMes₃ (2). 5,23 g (16,83 mmol) TlCl_3 werden in 100 mL THF bei 0°C vorgelegt und MesMgBr [aus 1,8 g (74,06 mmol) Mg und 13,86 g (69,62 mmol) MesBr], gelöst in 50 mL THF, wird unter Rühren langsam zugegeben. Im Verlaufe der Reaktion bildet sich graues „ MgBrCl “. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Mischung noch 18 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der feste Rückstand in 75 mL Toluol aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Feststoff mit n-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein analysenreines farbloses Pulver zurück (Einkristalle können aus n-Pentan bei -30°C gewonnen werden).

Ausbeute: 5,31 g (56,1% bezogen auf TlCl_3); Schmp. 160°C (Zers.).

^1H -, ^{13}C - und ^{205}Tl -NMR siehe Text und Tab. 1.

EI-MS (70 eV), m/z (%): 443(100) $[(^{205}\text{TlMes}_2)^+]$, 441(36) $[(^{203}\text{TlMes}_2)^+]$, 205(70) $[(^{205}\text{Tl})^+]$, 203(26) $[(^{203}\text{Tl})^+]$, 120(24) $[(\text{MesH})^+]$, 119(10) $[(\text{Mes})^+]$, 105(59) $[(\text{Mes}-\text{CH}_3 + \text{H})^+]$, 91(13) $[(\text{PhCH}_2)^+]$, 77(13) $[(\text{Ph})^+]$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2724 m, 1594, 1289 m-w, 1251 m, 1169 m, 1017 m, 967 m-w, 891 w, 857 m-w, 845 s, 698 m-w, 577 m, 550 w, 536 s (νTlC_3), 486 w (νTlC_3), 404 vw, 289 vw, 174 m-w. Analyse $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Tl}$ (561,94): C 56,98 (ber. 57,71); H 5,93 (ber. 5,92)%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019.
- [2] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilesley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1986**, *5*, 1812.
- [3] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Pazik, J. W. Ziller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1814.
- [4] J. T. Leman, A. R. Barron, *Organometallics* **1989**, *8*, 2214.
- [5] C. Elschenbroich, P. Köhlkamp, A. Behrendt, K. Harms, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 859; C. Elschenbroich, P. Köhlkamp, J. Koch, A. Behrendt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 871.

- [6] B. Neumüller, F. Gahlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 271.
- [7] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 123.
- [8] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1897.
- [9] T. Kräuter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 597.
- [10] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1770.
- [11] K. Niediek, B. Neumüller, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 67.
- [12] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 889.
- [13] J. Storre, T. Belgardt, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1365.
- [14] T. Belgardt, S. D. Waezsada, H. W. Roesky, H. Gornitzka, L. Häming, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6247.
- [15] M. S. Lalama, J. Kampf, D. G. Dick, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, 14, 495.
- [16] H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, 14, 502.
- [17] H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, 14, 3869.
- [18] J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1380 und dort zit. Lit.
- [19] J. V. Hatton, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 933.
- [20] J. P. Maher, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5534.
- [21] A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 77.
- [22] J. P. Maher, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1965**, 637.
- [23] W. Kitching, C. J. Moore, D. Doddrell, W. Adcock, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 469.
- [24] H. Köppel, J. Dallorso, G. Hoffmann, B. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 427, 24.
- [25] N. M. D. Brown, F. Davidson, R. McMullan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 271; N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 1.
- [26] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 144.
- [27] B. Kainz, A. Schmidt, *Spectrochim. Acta* **1990**, A 46, 1361.
- [28] B. P. Asthana, C. M. Pathak, *Spektrochim. Acta* **1985**, A 41, 595.
- [29] H. D. Hausen, K. Mertz, J. Weidlein, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 291.
- [30] F. Gahlmann, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 847 und dort zit. Lit.
- [31] A. J. Blake, S. Craddock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2393.
- [32] J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3362.
- [33] B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 42.
- [34] A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. Singh, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3637.
- [35] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 28.
- [36] G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, B 48, 1544.
- [37] H.-D. Hausen, E. Veigel, H.-J. Guder, *Z. Naturforsch.* **1974**, B 29, 269.
- [38] A. Laguna, E. J. Fernandez, A. Mendia, M. E. Ruiz-Romero, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 201.
- [39] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [40] R. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1996**, 19, 3163.
- [41] A. L. Spek, *PLATON-94*, Utrecht 1994.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI 1990.
- [43] C. K. Johnson, *ORTEP, ORNL-3794*, Oak Ridge, National Laboratory, TN 1965.
- [44] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford–New York–Sydney–Paris–Frankfurt 1980.
- [45] E. W. Wartenberg, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 329, 269.
- [46] *International Tables for Crystallography*, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London 1989, Bd. A.
- [47] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen 1993.