

besitzt. Die Struktur besteht aus faltblattartig angeordneten [TISR₂]-Einheiten, die ein Band ausbilden⁶⁾ (Abb. 1). Jedes Thalliumatom wird außer von drei Schwefelatom 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)-Oligomeren¹⁾. 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. rühren und filtriert ausgefallenes **1** ab. Im Ölpumpenvak. 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) R₃SNa und 1.4 g (3 mmol) Tl₂CO₃ 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 (Öl, 13 MHz, ext. TMS, CD₃CN): δ = 7.9 (s). – ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, ext. CFCl₃, CD₃CN): δ = –60.9 (s, 6F, *o*-CF₃), –61.4 (s, 3F, *p*-CF₃). – IR (Nujol, CsI): ν̄ = 2955 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 [(R₃S)⁺] (1), 518 [TISR₂⁺] (6), 294 [R₃S⁺ – F] (17), 205 [Tl⁺] (100), 69 [CF₃⁺] (6); korrekte Isotopenverteilung.

C₉H₂F₉STl (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 × 0.2 × 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 (λ = 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 pm²] und nach einem Reitermodell verfeinert. Die *p*-ständige CF₃-Gruppe ist rotationsfehlgeordnet. Zwei Positionen (F41 – F43 und F411 – F431) wurden

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

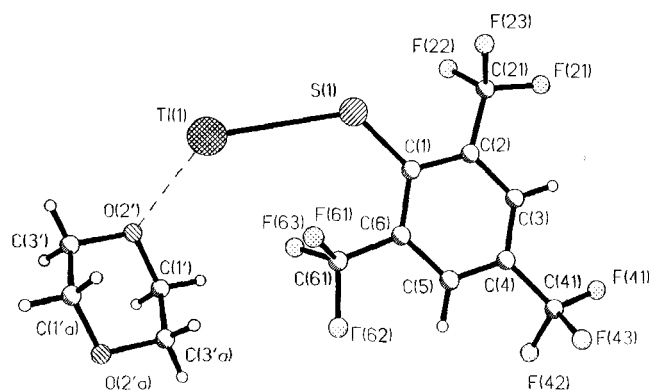


Abb. 2. Struktur von **1** mit Atomkennzeichnung

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(1)–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, $\beta = 103.73(1)^\circ$, $V = 1.460(6)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.56$ Mgm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 11.41$ 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⁻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

$1 \cdot \frac{1}{2}$ C₄H₈O₂: 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 [KSR_t]_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]