

Synthese von Cyclopentadienylthallium(I)

(TlCp, TiC_5H_5 , Thallium(I)-cyclopentadienid)

Cyclopentadienylthallium wird in der organischen Synthese zum Transfer einer Cyclopentadienyl-Einheit verwendet. Es ist nicht unüblich frisch ge cracktes Cyclopentadien mit elementarem Natrium umzusetzen um zum NaCp (Natriumcyclopentadienid) zu gelangen, mit welchem anschließend die Metallocene synthetisiert werden, jedoch muss dieses vollkommen unter Schutzgas geschehen und das NaCp wird in der Regel *in situ* hergestellt. TlCp hingegen lässt sich auf einfache Weise selbst herstellen, ist einige Zeit relativ licht- und luftstabil, ermöglicht milde Reaktionsbedingungen und ist damit einfach zu handhaben. Der Nachteil ist natürlich die Toxizität, die höher ist als bei den nicht-lipophilen Thalliumverbindungen.

Geräte:

Magnetheizrührer, Ölbad, Destille, Vakuumpumpe, Bechergläser

Chemikalien:

Thallium(I)-sulfat (N, T+)

Kaliumhydroxid (C)

Dicyclopentadien (F, N, Xn)

Eisen (F)

Methanol (F, T)

Cyclopentadienylthallium (N, T+)

Hinweis: Vorsicht beim Umgang mit Thallium-Verbindungen!

Durchführung:

In einem 1000 ml-Becherglas wird unter Erwärmen eine Lösung von 48 g Ti_2SO_4 und 20,2 g KOH in 400 ml Wasser hergestellt und die Lösung anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, sodass nichts ausfällt. Derweil werden ca. 25-30 ml Dicyclopentadien mit einer kleinen Spatelspitze Eisenspäne im Ölbad auf 180 °C erhitzt und das übergehende Cyclopentadien aufgefangen und gekühlt. Da dieser Prozess unter Umständen einige Stunden in Anspruch nehmen kann, wird die Vorlage öfter gewechselt und die Reaktion vier mal mit jeweils 100 ml der alkalischen Thallium(I)-Lösung durchgeführt. Insgesamt werden 16,5 ml Cyclopentadien zu 400 ml der Lösung unter starken Rühren gegeben. Dabei bilden sich zuerst Tröpfchen des Cyclopentadiens die sich unter Bildung eines hellgelben Niederschlages auflösen. Nach 10 Minuten Rühren wird der Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser und anschließend mit eiskalten (!) Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es verbleibt ein blassgelber kristalliner Feststoff, der im Hochvakuum bei 80-145 °C sublimiert werden kann und bis zu mehreren Zentimeter lange Kristallnadeln bildet.

Ausbeute: 46 g (90 % d.Th.)

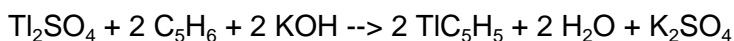
Entsorgung:

Das noch thalliumhaltige Waschwasser wird bis zur Trockne eingedampft und der Feststoff zusammen mit dem Produkt in den Schwermetallabfall gegeben.

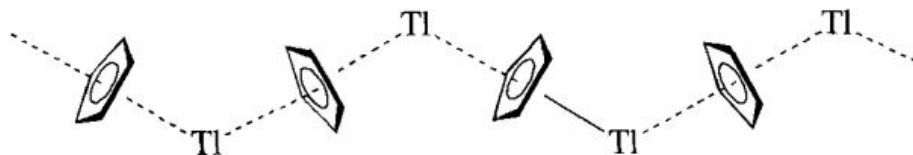
Erklärung:

Durch eine thermisch bedingte Retro-Diels-Alder-Reaktion (Cracken) wird das Dicyclopentadien zum Monomer und kann abdestilliert werden.

Thalliumhydroxid ist ein leichtlösliches Schwermetallhydroxid und bildet damit eine Ausnahme zu den üblichen Schwermetallhydroxiden. Es wird mit Cyclopentadien unter Deprotonierung des selbigen zum wasserunlöslichen TICp umgesetzt und fällt aus.



Es liegt nur in der Gasphase als Monomer (überwiegend kovalente Tl-Cp-Bindungen) vor und bildet in der Festphase (ionische) polymere Zickzack-Ketten aus Tl- bzw. C₅H₅-Einheiten. In Lösung (z.B. THF, MeOH,...) liegt es in räumlich eng beieinander liegenden Ionenpaaren vor.



[aus: C.Janiak - Cyclopentadienylthallium(I) as a Ligand Transfer Reagent]