

ERWIN WEISS

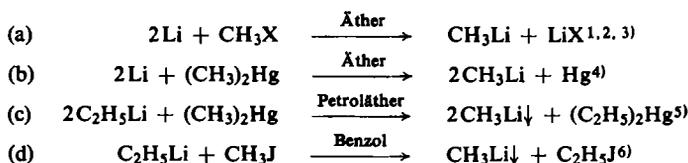
Zur Darstellung von Methyllithium und über die Existenz gemischter Methyl-Äthyl-Lithiumverbindungen

Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf, Schweiz

(Eingegangen am 3. Juni 1964)

Von den bekannten Darstellungsmethoden für Methyllithium führen die Umsetzungen von Äthyllithium mit Methyljodid bzw. Dimethylquecksilber nicht zu reinen Produkten. Die Präparate enthalten durchschnittlich ca. 50 bzw. 25% Äthyllithium, wobei im ersteren Falle nach röntgenographischen Untersuchungen eine neue Phase vorliegt. Bei <25% Äthylgehalt bleibt das Gitter des tetrameren Methyllithiums, $(\text{CH}_3\text{Li})_4$, mit geringfügig aufgeweiteter Elementarzelle erhalten.

Folgende Darstellungsmethoden für Methyllithium sind bekannt:



Der präparativ einfachste Weg ist die Umsetzung von Lithium mit Methylhalogenid in Äther entspr. (a), jedoch enthält das Produkt stets noch Lithiumhalogenid. Auch das in Äther relativ schwerlösliche Lithiumchlorid läßt sich nur bis auf etwa 5% entfernen³⁾. Zur Darstellung eines salzfreien Präparates benützt man die Metall-Metall-Austauschreaktionen (b) und (c). Ein viertes Verfahren (d) geht unter Vermeidung des Dimethylquecksilbers von Äthyllithium und Methyljodid aus.

Bei den Austauschreaktionen (c) und (d) wird von der unterschiedlichen Löslichkeit der Lithiumalkyle in Kohlenwasserstoffen Gebrauch gemacht. Im Gegensatz zu Äthyllithium ist Methyllithium hierin unlöslich; daher sah man das bei den Umsetzungen (c) und (d) ausfallende Produkt als reines Methyllithium an.

Vor kurzem konnte die Kristallstruktur des Methyllithiums bestimmt werden⁷⁾. Es ergaben sich tetramere Struktureinheiten $(\text{CH}_3\text{Li})_4$, deren Schwerpunkte ein innenzentriertes kubisches Gitter mit der Kantenlänge $a = 7.24 \text{ \AA}$ bilden. Das für diese Untersuchungen verwendete Methyllithium wurde aus Lithium und Methylchlorid nach (a) hergestellt. Dagegen zeigten die bei den Austauschreaktionen (c) und (d) erhaltenen Präparate ein hiervon völlig verschiedenes Beugungsdiagramm^{6,8)}.

¹⁾ K. ZIEGLER und H. COLONIUS, Liebigs Ann. Chem. **479**, 135 [1930]; Dtsch. Reichs-Pat. 512882, C. A. **25**, 2154 [1931].

²⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER und W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 [1933].

³⁾ K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 345 [1955].

⁴⁾ G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. **91**, 865 [1958].

⁵⁾ W. SCHLENK und J. HOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 262 [1917].

⁶⁾ T. L. BROWN und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1859 [1957].

⁷⁾ E. WEISS und E. A. C. LUCKEN, J. Organomet. Chem., im Druck.

⁸⁾ T. L. BROWN und M. T. ROGERS, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 465 [1957].

Eine Überprüfung dieser Darstellungsmethoden erschien daher erforderlich. Wie in einer vorhergehenden Veröffentlichung⁷⁾ bereits kurz erwähnt, kann als Ergebnis folgendes festgestellt werden:

Die Austauschreaktionen (c) und (d) verlaufen unvollständig und führen nicht zu reinem Methylithium, sondern zu Präparaten, welche je nach den Reaktionsbedingungen bis zu etwa 50 Mol-% Äthyllithium enthalten⁸⁾. Bei kleinem Äthyllithium-Gehalt (bis maximal etwa 25%) bleibt dabei die Kristallstruktur des tetrameren Methylithiums erhalten. Bei größerem Äthyllithium-Gehalt bildet sich dagegen eine neue Phase aus, deren Gitter auch von demjenigen des reinen Äthyllithiums verschieden ist. Diese gemischten Methyl-Äthyl-Lithiumverbindungen sind daher als eigener Verbindungstyp anzusprechen, wobei das Methyl/Äthyl-Verhältnis in gewissen Grenzen variieren kann. Da auch Äthyl-tert.-Butyl-Lithiumverbindungen mit gleichfalls veränderlicher Zusammensetzung⁹⁾ bekannt sind, scheint es sich hier um ein generelles Prinzip zu handeln, welches auf Grund der polymeren Struktur der Lithiumalkyle⁷⁾ ohne weiteres verständlich ist.

Protolyse der gemischten Methyl-Äthyl-Verbindungen ergibt Methan, Äthan und wenige Prozent Äthylen¹⁰⁾. Aus dem gaschromatographisch bestimmaren Methan/Äthan (+ Äthylen)-Verhältnis läßt sich die Zusammensetzung der Präparate in einfacher Weise ermitteln.

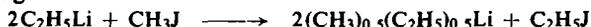
1. Präparate aus Äthyllithium und Methyljodid nach (d)

a) Darstellung: Die Umsetzung wurde mit verschiedenen Molverhältnissen der Reaktionspartner untersucht (Tab. 1).

Tab. 1. Zusammensetzung und LiJ-Gehalt der aus Äthyllithium und Methyljodid erhaltenen Methyl-Äthyl-Lithium-Präparate

Molverhältnis $C_2H_5Li : CH_3J$	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes aus Gasanalyse	LiJ-Gehalt (Gew.-%)
1 : 2	$(CH_3)_{0,65}(C_2H_5)_{0,35}Li$	6,6
1 : 1	$(CH_3)_{0,59}(C_2H_5)_{0,41}Li$	4
2 : 1	$(CH_3)_{0,55}(C_2H_5)_{0,45}Li$	3
3 : 1	$(CH_3)_{0,47}(C_2H_5)_{0,53}Li$	1,6

Selbst mit überschüssigem Methyljodid ($C_2H_5Li : CH_3J = 1 : 2$) ist der Alkylaus-tausch noch recht unvollständig und ergibt Präparate mit einem Methyl/Äthyl-Verhältnis von etwa 2 : 1. Bei einem Molverhältnis $C_2H_5Li : CH_3J = 2 : 1$ beträgt das Methyl/Äthyl-Verhältnis im Produkt etwa 1 : 1 und verschiebt sich auch bei Anwendung eines Äthyllithium-Überschusses nur wenig. Die Reaktion folgt also angenähert der Gleichung:



⁸⁾ Anmerkung nach Abschluß dieser Untersuchungen: Nach einer Privatmitteil. von Herrn Prof. T. L. BROWN, University of Illinois, Urbana/USA, liegen auch seinerseits Ergebnisse vor, denen zufolge die nach (d) erhältlichen Präparate Methylithium und Äthyllithium (1 : 1) enthalten.

⁹⁾ M. A. WEINER und R. WEST, J. Amer. chem. Soc. **85**, 485 [1963].

¹⁰⁾ Die Zersetzung der Präparate wurde nach K. ZIEGLER und Mitarbb. (Liebigs Ann. Chem. **589**, 113 [1954]) mit Äthylhexanol ohne Verdünnungsmittel ausgeführt. Dabei kommt es trotz äußerer Kühlung zu starken lokalen Erhitzungen (Nebelbildung). Die Äthylenbildung wird daher auf den bekannten thermischen Zerfall von Äthyllithium zurückgeführt.

Mit diesem Reaktionsablauf stimmen auch die Ausbeuten an ausgefallenem Produkt überein, und die Reaktionslösung enthält überschüssiges Äthyllithium nur dann, wenn das Molverhältnis $C_2H_5Li : CH_3J$ höher als 2 : 1 liegt. Bei den Ausbeuten ist ein kleiner Lithiumjodidgehalt (1.6–6.6%, siehe Tab. 1) zu berücksichtigen. Dieses entsteht in einer Nebenreaktion des Alkylolithiums mit Methyljodid^{1,6)}.

b) *Röntgenographische Untersuchungen*: Die Pulverdiagramme sind, wie bereits erwähnt, von demjenigen des reinen Methylolithiums verschieden, stimmen jedoch bei allen nach (d) dargestellten Produkten untereinander überein. Geringe Linienverschiebungen und Intensitätsänderungen sind auf Schwankungen in der Zusammensetzung zurückzuführen. Besonders gute Beugungsdiagramme erhält man bei Präparaten der angenäherten Zusammensetzung $(CH_3)_{0.5}(C_2H_5)_{0.5}Li$, die daher in Übereinstimmung mit den chemischen Ergebnissen als *Idealzusammensetzung* der gemischten Methyl-Äthyl-Lithiumverbindungen dieses Gittertyps anzusehen ist. Im experimentellen Teil sind die Netzebenenabstände und Intensitäten eines derartigen Präparates angegeben. Sie stimmen ungefähr mit früher publizierten Daten⁸⁾ überein, doch ließ sich eine Indizierung im primitiven kubischen Gitter mit $a = 8.909 \pm 0.016 \text{ \AA}$ nicht bestätigen. Dem steht insbesondere die intensivste Beugungslinie des Diagramms entgegen, welche sich unter der besseren Auflösung des bei diesen Untersuchungen verwendeten Großkreis-Zählrohrgoniometers als Dublett erweist.

Die Struktur konnte nicht ermittelt werden, zumal keine Einkristalle zur Verfügung standen. Im Hinblick auf die sowohl im reinen Methylolithium als auch Äthyllithium¹¹⁾ vorliegenden tetrameren Struktureinheiten $(RLi)_4$ erscheinen auch für die gemischten Verbindungen derartige Aggregate – im Idealfall $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Li_4$ – sehr wahrscheinlich*).

Es sei noch erwähnt, daß der Äthyllithiumanteil in den gemischten Alkylverbindungen beim Erhitzen auf etwa 125° im Vakuum in bekannter Weise¹²⁾ unter Äthylenabgabe zerfällt, wogegen die Methyl-Lithium-Bindung thermisch wesentlich stabiler ist³⁾. In den erhitzten Präparaten tritt daher das Beugungsdiagramm des $(CH_3Li)_4$ -Gitters mehr und mehr hervor**).

2. Präparate aus Äthyllithium und Dimethylquecksilber nach (c)

Umsetzungen von Äthyllithium mit Dimethylquecksilber wurden nur beim Molverhältnis 2 : 1 unter bekannten Reaktionsbedingungen⁵⁾ untersucht und ergaben Produkte der Zusammensetzung $(CH_3)_{0.79}(C_2H_5)_{0.21}Li$ bis $(CH_3)_{0.69}(C_2H_5)_{0.31}Li$ ¹³⁾. Ihr Äthylgehalt ist also geringer als bei den vorher beschriebenen Präparaten, und die

*) *Anm. b. d. Korr. (24. 8. 64)*: Diese Annahme konnte inzwischen bestätigt werden, nachdem Herr Dr. H. DIETRICH (FRITZ-HABER-INSTITUT, Berlin) die Herstellung von Einkristallen gelang. Dabei ergab sich eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit $a = 17.84 \text{ \AA}$. Sie enthält $(CH_3)_{64}(C_2H_5)_{48}Li_{12}$, nämlich 24 $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Li_4$ - und 4 $(CH_3Li)_4$ -Gruppen. Herr Dr. DIETRICH sei für die Mitteilung dieser vorläufigen Ergebnisse herzlich gedankt. Mit diesem Ergebnis läßt sich das in Tab. 2 a) angegebene Pulverdiagramm indizieren; die Zellkonstante ergibt sich dabei zu $a = 17.94 \text{ \AA}$.

***) Das dabei gebildete LiH ist infolge seines sehr geringen Streuvermögens im Beugungsdiagramm nicht festzustellen.

11) H. DIETRICH, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **61**, 681 [1963].

12) K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 179 [1950].

13) Damit erklärt sich nun wohl auch der von SCHLENK und HOLTZ (l. c.⁵⁾ für CH_3Li zu niedrig gefundene Li-Gehalt dieser Präparate (Gef. 28.42, ber. für CH_3Li 31.81).

Röntgendiagramme zeigen die Beugungslinien sowohl des „ $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Li}_4$ “– als auch des $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Gitters. Dabei kann die eine oder andere Phase – je nach den Darstellungsbedingungen – überwiegen. Für die im $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Gitter kristallisierende Phase wird eine etwas größere Gitterkonstante (7.30–7.32 Å) als für reines Methylithium⁷⁾ gefunden. Diese Volumenzunahme ist auf die teilweise und sehr wahrscheinlich völlig statistisch erfolgende Substitution von Methyl- durch Äthylgruppen zurückzuführen. Es wurden keine systematischen Versuche unternommen, um den Existenzbereich dieser Phase zu bestimmen, er liegt jedenfalls bei einem niedrigeren Äthylgehalt als der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_1\text{Li}_4$ entspricht.

3. Präparate aus Methylithium und Äthyllithium

Schließlich wurden noch Präparate durch Zusammenfügen und Eindampfen äquimolarer ätherischer Lösungen von Methylithium und Äthyllithium dargestellt und bei 50°/0.001 Torr getrocknet. Ihre Röntgendiagramme waren identisch mit den nach (d) erhaltenen Präparaten etwa gleichen Äthylgehalts.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von G. MERKOFER)

1. Umsetzung von Äthyllithium mit Methyljodid nach (d)

a) Die Darstellung und Analyse der Präparate erfolgte nach BROWN und ROGERS⁶⁾. Normalerweise wurde Methyljodid in Benzol vorgelegt und Äthyllithium als etwa 0.1 m benzol. Lösung unter mechanischem Rühren bei 6° während ca. 15 Min. zugetropft. Bei einigen Versuchen fügte man die Methyljodid- zur Äthyllithiumlösung, was jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigte. Die ausgefallenen, feinkristallinen Niederschläge wurden abfiltriert, mehrmals mit Benzol und Petroläther gewaschen und bei 20°/0.001 Torr getrocknet. Bei einem typischen Ansatz (Molverhältnis 2:1) wurden z. B. 30 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in 250 ccm Benzol mit 15 mMol CH_3J in 200 ccm Benzol umgesetzt und 0.9 g (nach Abzug von LiJ) eines Produktes der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_{0.55}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.45}\text{Li}$ (ber. 0.87 g) erhalten. Die Säuretiteration⁶⁾ ergab stets etwas zu hohe Äquivalentgewichte (z. B. 30.5 für obiges Produkt, ber. 28.3). Zur Gasanalyse wurden Proben mit Äthylhexanol nach ZIEGLER und Mitarbb.¹⁰⁾ zersetzt und das gebildete Methan, Äthan und Äthylen gaschromatographisch bestimmt (Perkin-Elmer-Fraktometer 116, Silicagel, 22°).

b) Bei den röntgenographischen Untersuchungen wurden die sehr pyrophoren Pulver in den beschriebenen¹⁴⁾ Präparatehaltern vermessen ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å). Tab. 2a) enthält die Netzebenenabstände und relativen Intensitäten eines Präparates der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_{0.47}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.53}\text{Li}$. Präparate mit davon abweichenden $\text{CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5$ -Verhältnissen (bis $(\text{CH}_3)_{0.65}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.35}\text{Li}$) unterscheiden sich hiervon nur geringfügig in den Linienlagen und etwas mehr in den Intensitäten.

2. Präparate aus Äthyllithium und Dimethylquecksilber nach (c): Die Präparate wurden nach bekannter Darstellungsweise⁵⁾ als sehr feinkristalline Niederschläge erhalten und wie vorstehend analysiert. Drei mit dem Molverhältnis $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Li} : (\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ausgeführte Reaktionen ergaben Präparate der Zusammensetzungen $(\text{CH}_3)_{0.75}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.25}\text{Li}$, $(\text{CH}_3)_{0.75}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.25}\text{Li}$ und $(\text{CH}_3)_{0.65}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.35}\text{Li}$. Nach ihren Pulverdiagrammen lagen jeweils Gemische der „ $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Li}_4$ “– und der partiell äthylsubstituierten $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Phase vor, deren prozentualer Anteil schwankte, was anscheinend von geringfügigen Änderungen der Reaktionsbedingun-

¹⁴⁾ E. WEISS und W. BÜCHNER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tab. 2. Röntgenographische Daten zweier Methyl-Äthyl-Lithium-Präparate

a) $(\text{CH}_3)_{0.47}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.53}\text{Li}$				b) $(\text{CH}_3)_{0.79}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.21}\text{Li}$			
d_{hkl} [Å]	Intensität	$\Sigma h^2 + k^2 + l^2$	a [Å]	d_{hkl} [Å]	Intensität	hkl	a [Å]
9.04	≥ 6	4	18.08				
6.38	> 17	8	18.05				
5.185	6	12	17.96	5.146	> 13	110	7.28
		16, 19					
4.015	12	20	17.96	~ 3.995	~ 5		
~ 3.669	5	24	~ 17.97	3.657	14	200	7.314
3.178	13	32	17.96	~ 3.171	~ 2		
3.038	~ 80	35	17.97				
2.994	~ 20	36	17.96	~ 2.994	17	211	~ 7.334
2.840	5	40	17.96				
		43, 44					
~ 2.592	4	48	~ 17.96	2.582	~ 2	220	7.304
2.489	11	52	17.95	~ 2.455	~ 1		
~ 2.398	4	56	~ 17.95				
		...		~ 2.312	6	310	~ 7.310
2.173	5	68	17.93	~ 2.155	1		
2.113	9	72	17.93	~ 2.092	3		
2.070	10	75	17.92				
~ 2.006	~ 1	80	~ 17.94				
1.9697	8	83	17.95	~ 1.9529	5	321	~ 7.307
1.9110	9	88	17.93				
1.8813	6	91	17.95				
~ 1.8334	~ 1	96	~ 17.97				
1.7926	6	100	17.93	~ 1.7738	~ 2		
1.7586	~ 6	104	17.93				
~ 1.7301	~ 8	107	~ 17.92	1.7211	7	{330 411}	7.302
1.6729	5	115	17.94				
						
~ 1.5646	~ 3	132	~ 17.97				
			1.5545	1	332	7.291
~ 1.4515	~ 2	152	~ 17.90				
1.4419	~ 2	155	17.95				
			~ 1.4328	1	{510 431}	~ 7.306
~ 1.3993	~ 2	164	~ 17.92				

Mittel: $a = 17.94 \text{ \AA}$ Mittel: $a = 7.307 \text{ \AA}$

gen (Fällungsgeschwindigkeit) herrührte. Tab. 2 b) enthält die Netzebenenabstände und relativen Intensitäten eines Präparates mit vorwiegender $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Phase. Die Gitterkonstante ist mit $a = 7.307$ etwas größer als diejenige des reinen Methyl lithiums, der Gang der Intensitäten stimmt jedoch innerhalb der experimentellen Fehler mit den für reines $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ berechneten Werten überein.