

Erwin Weiss und Reinhold Wolfrum

Die Kristallstruktur des Lithiumtetramethylzinkats¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. Juni 1967)

Die Kristallstruktur des Lithiumtetramethylzinkats wurde röntgenographisch aus Pulveraufnahmen bestimmt. Die tetragonal innenzentrierte Elementarzelle ($a = 5.314 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $c = 11.989 \pm 0.02 \text{ \AA}$) enthält $2\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$. Die Zn-Atome sind verzerrt tetraedrisch von Methylgruppen umgeben (Zn–C-Abstand 2.07 \AA). Für die Anordnung der Li-Atome im Gitter kommen zwei Strukturen in der Raumgruppe $I\bar{4}$ bzw. $I\bar{4}2m$ in Betracht, die für zwei der vier Li-Atome unterschiedliche Lagen aufweisen. Nach den ausgeführten Intensitätsberechnungen sowie aus elektrostatischen Gründen ist das Modell in der Raumgruppe $I\bar{4}$ wahrscheinlicher.

Phenyllithium liefert mit Diphenylzink den sehr stabilen „at-Komplex“ Lithiumtriphenylzinkat²⁾. Eine analoge Komplexverbindung mit aliphatischen Liganden und der Koordinationszahl 4 beschreibt Hurd in Form des Lithiumtetramethylzinkat-Monoätherats³⁾. Mit Ausnahme des Lithiumtetraäthylaluminats⁴⁾ sind von derartigen Komplexverbindungen bisher keine Strukturuntersuchungen bekannt. Es liegen jedoch über die Systeme Methyllithium/Dimethylzink und Methyllithium/Dimethylmagnesium in ätherischer Lösung Untersuchungen der ⁷Li- und ¹H-kernmagnetischen Resonanz vor⁵⁾. Hiernach sind auch in Lösung Komplexe der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{M}(\text{CH}_3)_4$ (M = Zn oder Mg) existent. Daneben werden Komplexe des Typs $\text{Li}_3\text{M}(\text{CH}_3)_5$ – jedoch keine 1:1-Komplexe – beobachtet.

Wir konnten das Lithiumtetramethylzinkat lösungsmittelfrei darstellen und seine Struktur aufklären. Es ist die erste Strukturuntersuchung eines at-Komplexes mit Methylgruppen als Liganden⁶⁾.

Strukturbestimmung

$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$ wurde als farbloses, pyrophores Kristallpulver mit deutlich blättchenförmiger Beschaffenheit erhalten und in den früher⁷⁾ beschriebenen Präparatehaltern

1) VI. Mitteil. über Metallalkylverbb. Vorhergehende Mitteil.: E. Weiss, Chem. Ber. 98, 2805 (1965); 97, 3241 (1964) und dort zit. weitere Veröffentl.

2) G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951); vgl. hierzu auch: W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 351 (1966).

3) D. T. Hurd, J. org. Chemistry 13, 711 (1948).

4) T. L. Brown, Advances in organomet. Chem. 3, 384 (1965); R. L. Gerteis, R. E. Dickerson und T. L. Brown, Inorg. Chemistry 3, 872 (1962).

5) K. C. Williams und T. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. 88, 4140 (1966).

6) Strukturuntersuchungen der analogen Beryllium- und Magnesiumverbindungen sind im Gange.

7) E. Weiss und W. Büchner, Z. anorg. allg. Chem. 330, 251 (1964).

für Zählrohr-Goniometer-Aufnahmen vermessen. Mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) erhaltene Diagramme ließen sich in einem tetragonal-innenzentrierten Gitter mit $a = 5.314 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und $c = 11.989 \pm 0.02 \text{ \AA}$ indizieren. Die Elementarzelle enthält 2 $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$, entsprechend einer röntgenographischen Dichte $\rho = 1.368 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Von den im Bereich $2\Theta \leq 90^\circ$ zu erwartenden 55 Linien wurden 51 beobachtet. Infolge starker Textureffekte ergaben sich einige Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Linienintensitäten, die durch „Verdünnen“ der Substanz mit Hochstwachs C teilweise behoben werden konnten.

Zur Unterbringung der Li-, Zn- und C-Atome kommen die Raumgruppen $\bar{1}4_2m$ und $\bar{1}4$ in Frage. Die beiden Strukturmodelle hierfür unterscheiden sich im wesentlichen nur durch eine verschiedene Anordnung von 2 der 4 Li-Atome und lassen daher sehr ähnliche Linienintensitäten erwarten. Aus den für beide Modelle durchgeführten Berechnungen ist die der Raumgruppe $\bar{1}4$ entsprechende Struktur die wahrscheinlichere.

Die Atomlagen für die beiden Raumgruppen sind folgende:

$\bar{1}4 - S_4^2$	$\bar{1}4_2m - D_{2d}^{11}$
2 Zn in 0, 0, 0; $1/2, 1/2, 1/2$	2 Zn in 0, 0, 0; $1/2, 1/2, 1/2$
2 Li in 0, 0, $1/2; 1/2, 1/2, 0$	4 Li in 0, $1/2, 1/4; 1/2, 0, 1/4;$ $1/2, 0, 3/4; 0, 1/2, 3/4$
2 Li in 0, $1/2, 1/4; 1/2, 0, 3/4$	
8 C in x, y, z; x, $\bar{y}, z; y, \bar{x}, \bar{z}; \bar{y}, x, \bar{z};$ $1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 + z;$ $1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z;$ $1/2 + y, 1/2 - x, 1/2 - z;$ $1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 - z$	8 C in x, x, z; $\bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, \bar{z}; \bar{x}, x, \bar{z};$ $1/2 + x, 1/2 + x, 1/2 + z;$ $1/2 - x, 1/2 - x, 1/2 + z;$ $1/2 + x, 1/2 - x, 1/2 - z;$ $1/2 - x, 1/2 + x, 1/2 - z$
H-Lagen: je 8 H in (g) ⁸⁾	H-Lagen: 16 H in (j), 8 H in (i) ⁸⁾

Die Zn- und Li-Atome besetzen somit in beiden Fällen spezielle Punktlagen, die aus Abbild. 1 und 2 ersichtlich sind.

Zu bestimmen sind somit nur die Parameter der C- und H-Atome. In beiden Modellen sind die Zn-Atome etwa tetraedrisch von Methylgruppen umgeben. Beim zweiten Modell ($\bar{1}4_2m$) liegen die C-Atome auf $\{110\}$ -Flächen, damit sind nur die beiden Parameter $x(C)$ und $z(C)$ frei wählbar. Im ersten Modell ($\bar{1}4$) ist zusätzlich $y(C)$ variabel, d. h. die Methylgruppen können aus der vorher genannten Orientierung herausgedreht sein (vgl. Abbild. 1).

Ausgehend von plausiblen C-Parametern wurden Intensitätsberechnungen für beide Modelle durchgeführt und die C-Parameter mit Hilfe eines Rechenprogrammes von Visser^{9,10)} nach der Bhuiya-Stanley-Methode¹¹⁾ verfeinert. Bei den abschließen-

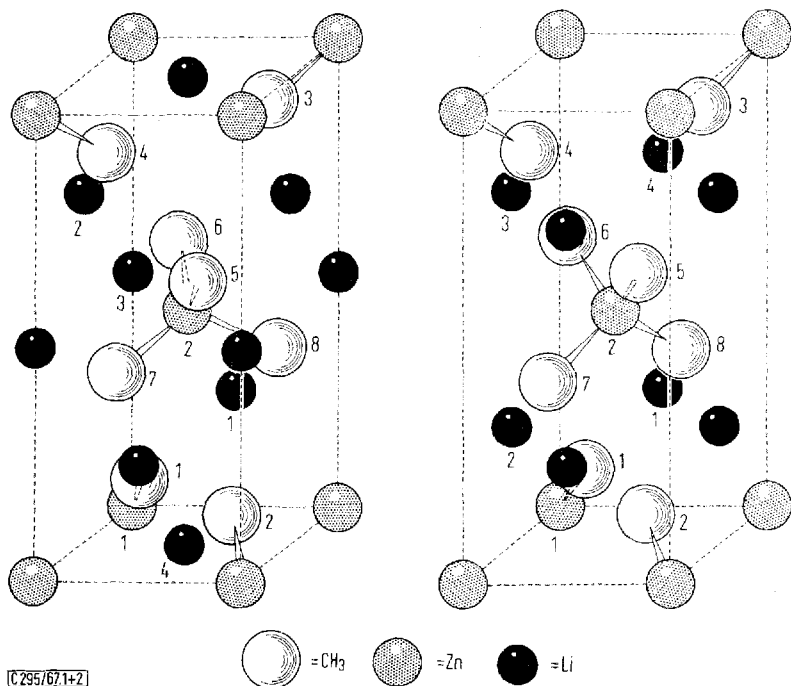
⁸⁾ Intern. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

⁹⁾ Für die Überlassung dieses Programms danken wir Herrn Dr. J. W. Visser, Delft. Die Intensitätsberechnungen erfolgten auf der TR4-Rechenanlage der Universität Hamburg.

¹⁰⁾ Atomformfaktoren nach F. H. Moore, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 1169 (1963).

¹¹⁾ A. K. Bhuiya und E. Stanley, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 981 (1963).

den Rechnungen wurden auch die H-Atome berücksichtigt, die nach stereochemischen Gesichtspunkten (Tetraederwinkel, C—H: 1,09 Å) mitgeführt wurden. Hierbei kann die Orientierung der Methylgruppen hinsichtlich ihrer dreizähligen Achsen nicht fest-



Abbild. 1. Elementarzelle von $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$, Modell der Raumgruppe $\bar{I}4$

Abbild. 2. Elementarzelle des $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$, Modell der Raumgruppe $\bar{I}42m$

gelegt werden. Es sind jeweils zwei Lagen möglich, die sich durch eine Drehung der Methylgruppe um 60° ineinander überführen lassen. Bei den Intensitätsberechnungen wurde jede der beiden möglichen H-Lagen durch halbe H-Atome besetzt. Daraus resultieren für die beiden Modelle folgende C-Parameter und R -Werte¹²⁾:

$$\bar{I}4 : x(\text{C}) = 0.26_0 \pm 0.01, y(\text{C}) = 0.16_8 \pm 0.01, z(\text{C}) = 0.10_5 \pm 0.02; R = 11.3\%$$

$$\bar{I}42m : x(\text{C}) = 0.21_9 \pm 0.01, y(\text{C}) = 0.21_9 \pm 0.01, z(\text{C}) = 0.11_6 \pm 0.02; R = 12.4\%$$

Die durchschnittlichen, isotropen Temperaturfaktoren betragen dabei in den letzten Rechenzyklen der Parameterverfeinerung $2B = 2.92$ bzw. 2.98 \AA^2 .

In Tab. 1 werden die hiermit berechneten Intensitäten mit den beobachteten verglichen.

¹²⁾ $R (= 100 \sum (|I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|) / \sum I_{\text{beob.}})$ enthält auch den Beitrag $I_{\text{ber.}}$ des nicht beobachteten Reflexes 004, dagegen nicht die Beiträge $I_{\text{ber.}}$ der nicht beobachteten Reflexe 307, 420 und 406, ebenfalls nicht $I_{\text{ber.}}$ und $I_{\text{beob.}}$ des ersten Reflexes 002; für diesen wurde wegen Textureffekten ein zu großer Wert $I_{\text{beob.}}$ gefunden.

Tab. 1. Netzebenenabstände und Intensitäten des Lithiumtetramethylzinkats

hkl	$d_{\text{beob.}}(\text{Å})$	$d_{\text{ber.}}(\text{Å})$	$I_{\text{ber.}} \text{ für } I\bar{4}2m$	$I_{\text{ber.}} \text{ für } I\bar{4}$	$I_{\text{beob.}}$
002	6.018	5.995	144.9	249.1	408
101	4.874	4.858	443.8	457.4	456
110	3.767	3.758	102.9	94.2	84
103 } 112 }	3.196	3.194 3.184	125.7 260.1	112.1 252.0	366
004	—	2.997	6.6	7.0	—
200	2.661	2.657	12.7	18.1	12.4
202	2.431	2.429	42.4	54.7	74
114 } 211 }	2.342 2.332	2.343 2.331	37.4 97.5	67.6 92.2	147
105	2.186	2.186	41.3	33.5	47.5
213	2.043	2.043	81.3	76.5	87
006 } 204 }	1.990	1.998 1.988	3.7 85.8	3.5 76.0	107
220	1.879	1.879	34.3	27.2	36.7
222	1.793	1.793	18.3	25.8	34.7
116	1.764	1.764	30.4	31.0	20.5
301	1.752	1.752	13.9	14.0	18.3
215 } 310 }	1.687	1.688 1.680	41.6 10.4	39.5 20.2	54
107	1.630	1.630	16.5	13.8	20.1
312 } 303 }	1.618	1.619 1.618	43.5 19.8	41.9 15.9	37.9
206 } 224 }	1.597	1.597 1.592	13.7 7.8	22.3 12.5	29.7
008	1.498	1.499	6.3	5.1	9.3
321 } 314 }	1.463	1.466 1.463	26.9 16.1	24.7 19.5	46
305	1.425	1.425	12.6	10.8	12.3
118 } 217 }	1.389	1.392 1.390	6.2 15.3	8.9 14.7	36.7
323	1.383	1.383	12.1	13.2	—
226	1.368	1.369	3.9	5.3	6.3
400	1.328	1.329	6.6	5.2	6.8
208	1.304	1.305	3.7	5.8	—
402 } 109 }	1.296	1.297 1.292	4.7 7.0	7.1 6.4	44
316	1.285	1.286	17.3	16.1	—
411 } 325 }	1.281	1.281 1.256	13.7 6.5	12.9 6.0	7.5
330 } 307 }	1.254	1.253 1.231	2.7 3.8	2.2 4.9	—
413 } 332 }	1.226	1.227 1.226	8.8 6.4	7.8 5.8	14.1
404	1.215	1.215	3.0	5.0	2.1
420	—	1.188	2.8	5.3	—
228	1.171	1.172	8.1	6.1	4.2
422	1.165	1.166	4.9	7.8	6.4
219	1.162	1.162	5.8	5.4	6.9
334	1.156	1.156	1.8	4.1	1.5
415	1.134	1.135	5.7	4.8	5.2
318 } 237 }	1.116	1.118 1.117	4.2 7.1	6.7 5.5	12.6
406	—	1.106	1.6	2.7	—
424	1.104	1.105	11.7	7.9	10.9

Tab. 2. Kürzeste interatomare Abstände (Å) und Valenzwinkel in Lithiumtetramethylzinkat (bezüglich der Indizes vgl. Abbild. 1 und 2)

Raumgruppe $I\bar{4}$		Raumgruppe $I\bar{4}2m$ (weniger wahrscheinlich, zum Vergleich)	
Li—Li	4.00 ₅ ± 0.02	Li—Li	3.75 ₈ ± 0.02
Li ₍₁₎ —CH ₃₍₁₎	2.84 ± 0.04	Li—CH ₃	2.48 ± 0.04
Li ₍₃₎ —CH ₃₍₁₎	2.52 ± 0.04		
Li ₍₁₎ —Zn ₍₁₎	4.00 ₅ ± 0.02	Li—Zn	4.00 ₅ ± 0.02
Li ₍₄₎ —Zn ₍₁₎	3.75 ₈ ± 0.02		
Zn—Zn	5.31 ₄ ± 0.02	Zn—Zn	5.31 ₄ ± 0.02
Zn—CH ₃	2.07 ± 0.15	Zn—CH ₃	2.16 ± 0.15
CH ₃₍₅₎ —CH ₃₍₆₎	3.29 ± 0.1	CH ₃₍₅₎ —CH ₃₍₆₎	3.29 ± 0.1
CH ₃₍₅₎ —CH ₃₍₈₎	3.43 ± 0.1	CH ₃₍₅₎ —CH ₃₍₈₎	3.63 ± 0.1
CH ₃₍₁₎ —CH ₃₍₂₎	4.35 ± 0.1	CH ₃₍₁₎ —CH ₃₍₂₎	4.22 ± 0.1
CH ₃₍₁₎ —CH ₃₍₇₎	4.12 ± 0.1	CH ₃₍₁₎ —CH ₃₍₇₎	4.18 ± 0.1
CH ₃₍₂₎ —CH ₃₍₇₎	4.71 ± 0.1	CH ₃₍₂₎ —CH ₃₍₇₎	4.18 ± 0.1
CH ₃₍₅₎ —Zn ₍₂₎ —CH ₃₍₆₎	105.2 ± 2°	CH ₃₍₅₎ —Zn ₍₂₎ —CH ₃₍₆₎	99.6 ± 2°
CH ₃₍₅₎ —Zn ₍₂₎ —CH ₃₍₈₎	111.7 ± 2°	CH ₃₍₅₎ —Zn ₍₂₎ —CH ₃₍₈₎	114.6 ± 2°
CH ₃₍₈₎ —Li ₍₁₎ —CH ₃₍₁₎	112.1 ± 2°	CH ₃₍₈₎ —Li ₍₁₎ —CH ₃₍₁₎	114.8 ± 2°
CH ₃₍₈₎ —Li ₍₁₎ —CH ₃₍₇₎	104.4 ± 2°	CH ₃₍₈₎ —Li ₍₁₎ —CH ₃₍₇₎	99.4 ± 2°
CH ₃₍₈₎ —Li ₍₄₎ —CH ₃₍₁₎	104.5 ± 2°		
CH ₃₍₂₎ —Li ₍₄₎ —CH ₃₍₁₎	119.9 ± 2°		

Beschreibung der Kristallstruktur

Nach den Intensitätsberechnungen ist also die Struktur in der Raumgruppe $I\bar{4}$ die wahrscheinlichere. Sie ist in Abbild. 1 dargestellt, aus der die tetragonal innenzentrierte Anordnung der $Zn(CH_3)_4$ -Gruppen ersichtlich ist. Die dieser Struktur entsprechenden Atomabstände und Valenzwinkel¹³⁾ sind in Tab. 2 angegeben. Demnach ist jedes Zn-Atom im Abstand von 2.07 Å von vier C-Atomen umgeben. Mit den Valenzwinkeln 105.2 und 111.7° an den Zn-Atomen treten geringe Abweichungen von der regulär-tetraedrischen Anordnung auf. Der Zn—C-Abstand ist etwa 0.14 Å größer als im linear gebauten $Zn(CH_3)_2$ ¹⁴⁾ und entspricht einer gelockerten Bindung, wie sie allgemein bei der Bildung von at-Komplexen diskutiert wird²⁾. Auch die Li-Atome sind tetraedrisch von je vier CH_3 -Gruppen umgeben. Deren Abstände (2.84 und 2.52 Å) sind jedoch größer als im $(CH_3Li)_4$ ¹⁵⁾ ($Li—C = 2.28$ Å) und lassen erkennen, daß die Methylgruppen bevorzugt den Zn-Atomen zugeordnet sind.

Die ferner noch zu diskutierende, jedoch weniger wahrscheinliche Struktur der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ zeigt die Abbild. 2. Der wesentliche Unterschied beruht, wie bereits erwähnt, auf der verschiedenen Anordnung von zwei der vier Li-Atome, die zu einem kürzeren Abstand benachbarter Li-Atome (3.76 statt 4.00 Å) führt und daher auch aus elektrostatischen Gründen weniger wahrscheinlich ist.

¹³⁾ Die Abstände und Winkel wurden mit einem ALGOL-Programm von Herrn Dr. O. S. Mills, University of Manchester, errechnet.

¹⁴⁾ R. E. Rundle, Survey of Progress in Chemistry, Vol. 1, S. 95, Academic Press, New York und London 1963.

¹⁵⁾ E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. organomet. Chem. 2, 197 (1964).

Wir danken den Herren Dr. O. S. Mills und J. W. Visser für die Bereitstellung von Rechenprogrammen, sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer für die Überlassung von Dimethylquecksilber.

Beschreibung der Versuche

Alle präparativen Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von reinem, trockenem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden über K/Na-Legierung wasserfrei gemacht.

Methylithium: Um ein halogenidfreies Produkt¹⁵⁾ zu erhalten, wurde die Umsetzung von Lithium mit Dimethylquecksilber¹⁶⁾ der Methode nach Ziegler et al.¹⁷⁾ vorgezogen. Die so erhaltene ätherische Lösung von Methylithium wurde nach der Doppeltitrationmethode von Gilman¹⁸⁾ analysiert und direkt verwendet.

Dimethylzink: Es wurde das von Ladenburg¹⁹⁾ stammende und von Noller²⁰⁾ modifizierte Verfahren der Umsetzung eines Zink-Kupfer-Paares mit Alkylhalogenid verwendet. Das erhaltene Dimethylzink wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung, nach vorsichtiger Hydrolyse und Lösen des Zinkhydroxids in verd. Schwefelsäure, mit Titriplex III²¹⁾ analysiert.

Lithiumtetramethylzinkat: Die äther. Lösungen von Methylithium (ca. 0.1 m) und Dimethylzink (ca. 2m) wurden im Molverhältnis 1:1 vereinigt, unter Zusatz von Hexan (etwa 1/3 des Gesamtvolumens) i. Vak. eingedampft und der mikrokristalline, farblose Rückstand mehrere Std. bei 50°/10⁻³ Torr getrocknet. Das Produkt ist schwächer pyrophor als seine Komponenten. In der Kühlfalle läßt sich das überschüss., mit dem Äther abdestillierte Dimethylzink zurücktitrieren. Verwendet man keinen Überschuß an Dimethylzink, so zeigt das spätere Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes neben den Reflexen der Komplexverbindung noch solche von Methylithium, d. h. es tritt keine vollständige Umsetzung zum Komplex ein. Das so erhaltene Produkt ist ätherfrei, zum Unterschied von dem von Hurd³⁾ beschriebenen Monoätherat.

$\text{Li}_2\text{ZnC}_4\text{H}_{12} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (214.6)	Ber. Li 6.51 Zn 30.46 C 44.77 H 10.79
$\text{Li}_2\text{ZnC}_4\text{H}_{12}$ (139.5)	Ber. Li 10.02 Zn 46.86 C 34.44 H 8.67
	Gef. Li 9.85 Zn 46.35 C 33.81 H 8.23

16) W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem. **78**, 107 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1 (1966).

17) K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 (1955).

18) H. Gilman und F. K. Cartledge, J. organomet. Chem. **2**, 447 (1964).

19) A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. **173**, 147 (1874).

20) C. R. Noller, Org. Syntheses, Coll. Vol. **II**, 184 (1950).

21) E. Merck AG, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt 1963.