

Erwin Weiss und Gerhard Sauermann

Über Metallalkyl-Verbindungen, XI*)

Darstellung und Kristallstruktur des Methylkaliums **)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 22. August 1969)

■
Methylkalium konnte sowohl aus $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ und einer K/Na-Legierung als auch durch doppelte Umsetzung von CH_3Li mit Kalium-*tert.*-butylat hergestellt werden. Die röntgenographische Untersuchung des Kristallpulvers ergab eine hexagonale Struktur vom NiAs-Typ für die K-Ionen und CH_3 -Gruppen ($a = 4.27_8$, $c = 8.28_3$ Å, 2 Formeleinheiten, Dichte 1.37 g/cm³). CH_3K ist die erste Methylmetall-Verbindung mit im Gitter isolierten Methyl-Carbanionen. Jede CH_3 -Gruppe ist trigonal-prismatisch von 6 K-Ionen koordiniert. Die H-Lagen ließen sich aus den experimentellen Daten nur angenähert bestimmen. Nach dem IR-Spektrum besitzt die CH_3 -Gruppe C_{3v} -Symmetrie.

Metal Alkyl Compounds, XI*)

Preparation and Crystal Structure of Methyl Potassium

Methyl potassium could be prepared from $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ and a K/Na-alloy as well as by a metathetical reaction between CH_3Li and potassium *tert.*-butoxide. From an X-ray investigation of the crystal powder a hexagonal structure (NiAs-type) was derived for the K-ions and CH_3 -groups ($a = 4.27_8$, $c = 8.28_3$ Å, 2 formula units, density 1.37 g/cm³). CH_3K is the first methyl metal compound with isolated methyl carbanions in the lattice. Each CH_3 -group is coordinated by 6 K-ions in a trigonal-prismatic array. Approximate H-positions could be derived from the experimental data. The i.r. spectrum shows that the CH_3 -group has C_{3v} -symmetry.

■
Strukturuntersuchungen an den einfachen Alkalimetallverbindungen zeigten, daß CH_3Li ¹⁾ und CH_3Na ²⁾ tetramere Assoziate, $(\text{CH}_3\text{M})_4$, bilden. In diesen sind offensichtlich noch beträchtliche kovalente Bindungsanteile (Mehrzentrenbindungen) zwischen den Metall- und Kohlenstoffatomen vorhanden.

Wir berichten nun über die Struktur des Methylkaliums. Die erhöhte Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung führt hier zur Auflösung derartiger Assoziate; es liegen *isolierte Methyl-Carbanionen und Kalium-Ionen* vor, die ein Gitter vom NiAs-Typ aufbauen.

*) X. Mittel.: E. Weiss und G. Sauermann, J. organomet. Chem., im Druck.

***) Vorläuf. Mittel.: E. Weiss und G. Sauermann, Angew. Chem. 80, 123 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 133 (1968).

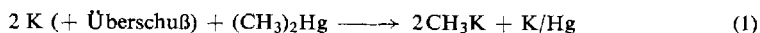
1) E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. organomet. Chem. 2, 197 (1964).

2) E. Weiss und G. Sauermann, Vortrag: 3. Internat. Symposium über Metallorgan. Chemie, München 1967.

Darstellung von Methylkalium

1. Versuche zur Darstellung aus Dimethylquecksilber und Kalium

Es wurde zunächst versucht, CH_3K nach *Schlenk* und *Holtz*³⁾ entsprechend (1) herzustellen:



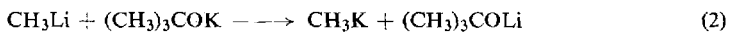
Die so erhältlichen Präparate waren jedoch für eine röntgenographische Untersuchung unbrauchbar. Nachdem sich auf der Oberfläche des Kaliums eine dünne Schicht von CH_3K gebildet hatte, kam die Umsetzung zum Stillstand. Noch störender war der Umstand, daß sich das Reaktionsprodukt nur schwierig vom Kaliummetall ablösen ließ und stets stark durch Quecksilber verunreinigt war.

2. Darstellung aus Dimethylquecksilber und einer Kalium-Natrium-Legierung

Erfolgreicher waren Versuche, bei denen das Kalium durch eine flüssige und daher reaktionsfähigere Kalium-Natrium-Legierung ersetzt wurde. Auch hier bedeckte sich deren Oberfläche meist mit CH_3K . In einigen Fällen hatte sich jedoch ein fast reines hellgelbes Produkt abgeschieden, das nach Erstarren der Legierung abgetrennt werden konnte.

3. Darstellung aus Methylithium und Kalium-tert.-butylat

Lochmann et al.⁴⁾ beschrieben bereits die Umsetzung von Kalium-tert.-butylat mit Li-Alkylen, konnten aber unter den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen keine reinen K-Alkyle erhalten. Wir fanden, daß die doppelte Umsetzung (2)



in Äther ausgeführt werden kann. Um eine weitere Reaktion des ausfallenden CH_3K mit dem Lösungsmittel möglichst zu vermeiden, muß unter Kühlung gearbeitet und das Produkt möglichst rasch isoliert werden. Ein geringer Überschub an CH_3Li wirkt dabei stabilisierend⁵⁾.

Das so gewonnene CH_3K enthält etwas Lithium (Atomverhältnis K : Li ca. 8 : 1, flammenphotometrisch bestimmt), ist jedoch röntgenographisch mit dem aus K/Na-Legierung und $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ erhältlichen identisch. Es ist unter gereinigtem, trockenem Stickstoff beständig und verbrennt an der Luft nahezu explosionsartig unter vorübergehender Bildung von Kugeln geschmolzenen Kaliums.

Strukturbestimmung

Die feinkristallinen Präparate wurden, wie schon in den vorhergehenden Veröffentlichungen beschrieben, mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers vermessen. Mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurden 17 Reflexe beobachtet, die hexagonal mit den Elementarzellenlängen $a = 4.27_8$ und $c = 8.28_3 \text{ \AA}$ indizierbar sind. Achsenverhältnis $c/a = 1.94$. Volumen $V = 131 \text{ \AA}^3$, röntgenographische Dichte $d = 1.37 \text{ g/cm}^3$ bei 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auslöschungsgesetz: Reflexe $hh \cdot l$ nur bei $l = 2n$ vorhanden.

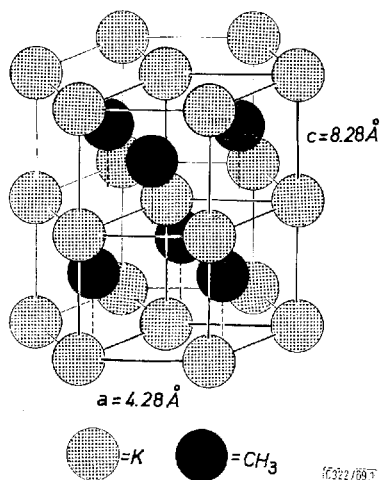
3) *W. Schlenk* und *J. Holtz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 262 (1917).

4) *L. Lochmann*, *J. Pospisil* und *D. Lim*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 257.

5) *G. Wittig* und *F. Bickelhaupt*, Chem. Ber. **91**, 865 (1958).

Die Struktur von CH_3K ist vom NiAs-Typ (vgl. Abbild. 1), wobei in der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$ folgende Lagen⁶⁾ besetzt sind:

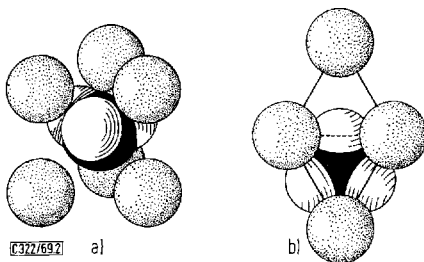
2 K in $(0,0,0)$ und $(0,0,1/2)$; 2 C in $(1/3, 2/3, 1/4)$ und $(2/3, 1/3, 3/4)$



Abbild. 1. Struktur von CH_3K

Intensitätsrechnungen^{*)} ergeben für diese Struktur eine gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten (vgl. Tab.). $R = \frac{\sum |I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|}{\sum I_{\text{beob.}}}$ beträgt 12.7% unter Annahme eines isotropen, durchschnittlichen Temperaturfaktors, für den sich $B = 3.5 \text{ \AA}^2$ ergibt. Bei diesen Rechnungen wurden die CH_3 -Gruppen als punktförmige Streuzentren behandelt; die H-Atome wurden lediglich durch entsprechend erhöhte Atomformfaktoren der C-Atome berücksichtigt.

Es wurden ferner Versuche unternommen, um zu Aussagen über die Lage der H-Atome der Methyl-Carbanionen zu gelangen. Ein Kalottenmodell (vgl. Abbild. 2)



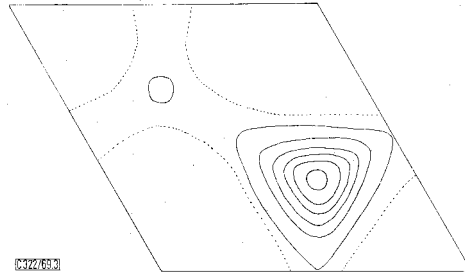
Abbild. 2. Kalottenmodell einer Methylgruppe und der benachbarten Kalium-Ionen^{**)}; a) perspektivische Darstellung, b) Projektion entlang der c -Achse

^{*)} Alle Rechnungen erfolgten auf der Telefonken TR4-Rechenanlage der Universität Hamburg.

^{**)} Für die Konstruktion wurden folgende Werte zugrunde gelegt: K: Ionenradius 1.33 Å; CH_3 : C-H-Abstand 1.1 Å, H-Radius (van der Waals) 1.29 Å, tetraedrische Valenzwinkel (109.5°).

⁶⁾ Internat. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1966.

zeigt, daß die Wasserstoffatome nur so orientiert sein können, daß sie mit den umgebenden Kalium-Ionen „auf Lücke“ stehen. Eine Rotation der CH_3 -Gruppen um ihre dreizählige Achse erscheint aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Diese Vorstellung wird gestützt durch eine Fourier-Synthese. Die Elektronendichteverteilung im Schnitt durch die Methylgruppen (parallel zur (001)-Fläche in der Höhe $z = 1/4$ bzw. $3/4$) zeigt drei die C-Atome umgebende Maxima in den zu erwartenden Richtungen (vgl. Abbild. 3).



Abbild. 3. Elektronendichte aus Fourier-Synthese, Schnitt parallel (001) bei $z = 1/4$

Netzebenenabstände und Intensitäten des Methylkaliums

hk·l	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
00·2	4.1415	4.145	12.2	10
10·0	3.7049	3.721	46.1	41
10·1	3.3820	3.395	10.2	11
10·2	2.7612	2.7627	73.4	78
10·3	2.2139	2.2088	1.5	1.6
11·0	2.1390	2.1449	17.1	17
00·4	2.0708	2.0622	4.9	4
11·2	1.9005	1.9028	7.0	6
20·0	1.8524	1.8556	4.3	5
20·1	1.8078	1.8023	7.7	7
10·4	1.8076		0.5	
20·2	1.6910	1.6925	9.2	8
20·3	1.5383	—	0.2	0
10·5	1.5123	—	0.2	0
11·4	1.4878	1.4848	5.7	4
21·0	1.4003	1.3984	2.1	1.5
21·1	1.3807	1.3780	0.3	1.8
20·4	1.3806		2.0	
00·6	1.3805		0.2	
21·2	1.3265	1.3267	4.9	3
10·6	1.2936	—	2.1	0
21·3	1.2489	—	0.1	0
30·0	1.2350	1.2350	0.1	1.2
20·5	1.2348		1.0	
30·2	1.1835	1.1822	0.6	1

Nimmt man versuchsweise eine planare Methylgruppe (D_{3h}) an, so besetzen die H-Atome die 6zählige Punktlage

$$x, 2x, 1/4; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/4; x, \bar{x}, 1/4; \bar{x}, 2\bar{x}, 3/4; 2x, x, 3/4; \bar{x}, x, 3/4.$$

Intensitätsberechnungen unter Zugrundelegung dieses Modells erbrachten jedoch keine weitere Verbesserung der R -Wertes.

Am vernünftigsten erscheint die Annahme, daß die Methylgruppe auch im Gitter eine trigonal-pyramidale Gestalt (Punktsymmetrie C_{3v}) besitzt und Inversionsschwingungen ausführt wie die der CH_3^- -Gruppe isoelektronische NH_3 -Molekel. Abbild. 2a) zeigt, daß der zur Verfügung stehende Raum derartige Inversionsschwingungen gestattet (in der Abbild. ist die CH_3 -Gruppe in der Konformation mit „nach oben“ orientierten H-Atomen gezeichnet). Beide Konformationen liegen mit gleichem Gewicht vor. Dies entspricht folgender Atomlagenbesetzung:

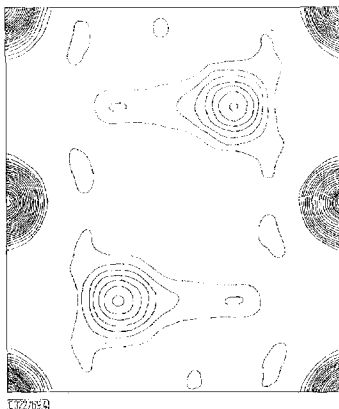
H-Atome (mit Besetzungshäufigkeit $1/2$) auf der 12zähligen Lage:

$$x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, z; \bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}; 2x, x, \bar{z}; \bar{x}, x, \bar{z}; x, 2x, 1/2 - z; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/2 - z; x, \bar{x}, 1/2 - z; \bar{x}, 2\bar{x}, 1/2 + z; 2x, x, 1/2 + z; \bar{x}, x, 1/2 + z$$

C-Atome (mit Besetzungshäufigkeit $1/2$) auf der 4zähligen Lage:

$$1/3, 2/3, z; 1/3, 2/3, 1/2 - z; 2/3, 1/3, \bar{z}; 2/3, 1/3, 1/2 + z$$

wobei z_c nur wenig kleiner (oder größer) als $1/4$ sein wird, da sich die schwereren C-Atome sicher nur wenig um ihre Schwerpunktslage ($z = 1/4$) bewegen werden. Es wurden Verfeinerungsrechnungen für dieses Modell nach der Methode von *Bhuyia* und *Stanley* versucht *). Sie erbrachten keine weitere Verbesserung des R -Wertes und gestatteten auch keine Lokalisierung der H-Atome. Charakteristisch für alle ausgeführten Rechnungen war, daß auch bei variablen Koordinaten im abschließenden Verfeinerungszyklus für den z -Parameter der C-Atome der Wert 0.250 (bzw. 0.750) resultierte. Zum gleichen Resultat führte auch eine Fourier-Synthese (vgl. Abbild. 4). Der Schnitt durch die (110)-Fläche zeigt keine Verdopplung der C-Maxima. Offensichtlich sind die aus den Pulverdaten zur Verfügung stehenden Daten ungenügend, um derartige Strukturfeinheiten zu klären. Die Herstellung von Einkristallen erscheint z. Zt. noch unmöglich.



Abbild. 4. Elektronendichte von CH_3K aus Fourier-Synthese, Schnitt (110)-Fläche

*) Vgl. I. c. 9).

Die Entscheidung, ob die Methylgruppen planar oder pyramidal gebaut sind, kann jedoch *IR-spektroskopisch* erfolgen.

Eine planare CH_3 -Gruppe (D_{3h}) sollte nur eine IR-aktive $\nu\text{C}-\text{H}$ -Schwingung besitzen (ν_a), eine pyramidale dagegen deren zwei (ν_a und ν_s). Eine weitere Aufspaltung durch Gittereffekte ist in keinem Falle zu erwarten, da die lokale Symmetrie am Ort der CH_3 -Gruppe gleich oder höher ist als die der CH_3 -Gruppe.

Experimentell findet man in $\text{KBr}^*)$ zwei intensive Banden bei 2810 (ν_a) und 2745/cm (ν_s). Sie sind also gegenüber den entsprechenden Banden kovalent gebundener Methylgruppen beträchtlich langwellig verschoben und liegen auch längerwellig als in $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ und $(\text{CH}_3\text{Na})_4$.

Dieses Ergebnis bestätigt somit den *trigonal-pyramidalen Bau des CH_3^\ominus -Ions*.

Strukturbeschreibung

Aus den röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich somit, daß in der Reihe $(\text{CH}_3\text{Li})_4$, $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ und CH_3K beim letztgenannten erstmalig ein Gitter mit isolierten CH_3 -Carbanionen und K-Ionen auftritt.

Die wichtigsten *interatomaren Abstände* betragen:

K—K (parallel zur <i>a</i> -Achse):	4.14 Å
K—K (parallel zur <i>c</i> -Achse):	4.28 Å
K— CH_3 (Schwerpunkt):	3.22 Å
CH_3 — CH_3 (parallel zur <i>a</i> -Achse):	4.14 Å
CH_3 — CH_3 (zw. 2 um <i>c</i> /2 versetzten Schichten):	4.82 Å

Hinsichtlich der K-Ionen liegt eine etwas verzerrte oktaedrische Koordination durch die CH_3 -Gruppen vor. Jede CH_3 -Gruppe ist ihrerseits von sechs K-Ionen umgeben, die sich auf den Ecken eines trigonalen Prismas befinden. Nur jede zweite trigonal-prismatische Lücke wird durch Methylgruppen besetzt.

Maßgeblich für das Zustandekommen dieser Struktur ist ganz offensichtlich die ausgesprochen trigonale Gestalt der Methylgruppe, die sich gut in den so resultierenden Hohlraum zwischen die sechs K-Ionen einfügt. Diese Koordination erlaubt Inversionsschwingungen der CH_3 -Gruppe und bietet Raum für das freie Elektronenpaar des Methyl-Carbanions. — Bei einem mehr kugelförmigen Anion wäre dagegen auch für dieses eine oktaedrische Koordination durch die sechs benachbarten Kationen zu erwarten. Dieser Fall ist beim Silylkalium⁷⁾ und Silylrubidium⁸⁾ erreicht, deren Ionen ein Gitter vom NaCl -Typ aufbauen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (G. S.).

^{*}) Die Aufnahme der IR-Spektren dieser extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung bereitete erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Eine Nujol-Einbettung scheidet wegen Bandenüberdeckung im interessierenden Wellenbereich aus. Mit dem Einbettungsmittel Kel-F reagierte die Verbindung lebhaft bereits beim Verreiben. Auch bei der Herstellung von KBr -Preßlingen ließ sich trotz aller Vorsichtsmaßnahmen eine teilweise Zersetzung nicht ganz vermeiden. Die beiden aufgeführten Banden sind jedoch auf Grund ihrer langwelligen Lage mit Sicherheit Schwingungen der CH_3 -Carbanionen zuzuordnen.

⁷⁾ M. A. Ring und D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 802 (1961).

⁸⁾ E. Weiss und G. Hencken, noch unveröffentlicht.

Beschreibung der Versuche

Methylkalium

a) Aus Dimethylquecksilber und K/Na-Legierung: 10 ccm einer K/Na-Legierung (75 Gew.-% K, 25 Gew.-% Na) wurden in einem 100-ccm-Kölbchen mit 50 ccm absol. Pentan bzw. Hexan überschichtet. Nachdem etwa 1 g $(CH_3)_2Hg$ in einer kleinen Ampulle eingebracht war, wurde deren ausgezogene Spitze abgebrochen und das Reaktionsgefäß sofort verschlossen. Die Reaktion war nach etwa 2 Tagen beendet, wobei sich die Oberfläche der Legierung mit CH_3K bedeckte. In den meisten Fällen war das Produkt von feinen Tröpfchen der Legierung durchsetzt. Bei einigen Ansätzen hatte sich jedoch ein weitgehend reines, hellgelbes Produkt auf der Legierungsoberfläche abgeschieden. Es ließ sich nach Abkühlen der Metallegierung unter ihren Erstarrungspunkt abschütteln und dekantieren und wurde i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet.

b) Aus Methylithium und Kalium-*tert.*-butylat: Zur Lösung von 143 mg CH_3Li (6.5 mMol) in 150 ccm absol. Diäthyläther fügte man bei -15° unter kräftigem Rühren innerhalb von ca. 10 Sek. eine gekühlte Lösung von 723 mg $(CH_3)_3COK$ ⁹⁾ (6.45 mMol, durch Vakuumsublimation gereinigt) in 75 ccm Äther. Es erfolgte sofort eine weiße bis hellgelbe Fällung. Man rührte noch ca. 5 Min. bei -10° und filtrierte rasch über eine G3-Fritte (Kühlmantel -20°). Das hellgelbe Pulver wurde, ohne es weiter mit Äther zu waschen, bei 10^{-3} Torr/Raumtemp. getrocknet. Alle Operationen sind bei strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß auszuführen.

CH_3K (54.1) Ber. C 22.18 H 5.60 K 72.2 Gef. C 23.16 H 5.79 K 71.1

Der Gehalt an Alkalimetall wurde nach Hydrolyse durch Säuretitration bestimmt. Im Hydrolysat war gaschromatographisch kein *tert.*-Butylalkohol nachzuweisen.

⁹⁾ E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr und H.-F. Grützmacher, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968).