

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XIX¹⁾

Darstellung und Kristallstruktur von Methylrubidium und Methylcaesium

Erwin Weiss* und Hajo Köster

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 14. Mai 1976

CH₃Rb und CH₃Cs werden durch doppelte Umsetzung von CH₃Li mit Rubidium-*tert*-butylat bzw. Caesium-2-methyl-2-pentanolat dargestellt. Nach röntgenographischen Untersuchungen der Kristallpulver besitzen die Verbindungen wie das bereits früher untersuchte CH₃K eine hexagonale Struktur vom NiAs-Typ mit isolierten Methyl-Anionen und Alkali-Kationen.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XIX¹⁾

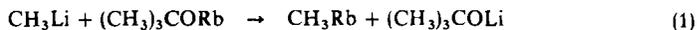
Preparation and Crystal Structure of Methylrubidium and Methylcaesium

CH₃Rb and CH₃Cs are prepared from CH₃Li and rubidium *tert*-butoxide or caesium 2-methyl-2-pentanolate, respectively. As shown by X-ray diffraction of the crystal powders the compounds possess a hexagonal structure of the NiAs type with isolated methyl anions and alkali cations like CH₃K investigated earlier.

In Fortführung unserer Untersuchungen an Alkaliorganyleen konnten nun auch die ersten Alkylderivate des Rubidiums und Caesiums in Form ihrer Methylverbindungen dargestellt werden. Frühere Untersuchungen²⁾ hatten für Methylithium eine Struktur mit tetrameren Assoziaten ergeben. Struktur und Ergebnisse von NMR-Untersuchungen³⁾ sind in Übereinstimmung mit der Annahme eines partiell kovalenten Charakters der Metall-C-Bindung (Mehrzentrenbindung). Im Falle des Methylkaliums⁴⁾ liegen dagegen isolierte Methyl-Anionen und Kalium-Ionen vor, die ein Gitter vom NiAs-Typ aufbauen. Die Vermutung, daß auch Methylrubidium und -caesium ein analoges Verhalten zeigen, wird nun durch unsere Untersuchungen bestätigt.

Darstellung von Methylrubidium und -caesium

Ähnlich dem Methylkalium läßt sich Methylrubidium durch Zusammengeben der etherischen Lösungen von Rubidium-*tert*-butylat und Methylithium in einer doppelten Umsetzung gewinnen (1).



¹⁾ XVIII. Mittel.: G. Thirase und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **81**, C1 (1974).

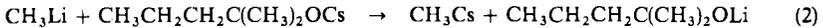
²⁾ E. Weiss und E. A. Lucken, J. Organomet. Chem. **2**, 197 (1964); E. Weiss und G. Hencken, ebenda **21**, 265 (1970).

³⁾ L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3244 (1968).

⁴⁾ E. Weiss und G. Saueremann, Chem. Ber. **103**, 265 (1970).

Diese Umsetzung wird bei -20°C ausgeführt, wobei hellbraunes, feinkristallines Methylrubidium ausfällt. Ein geringer Überschuß Rubidium-*tert*-butylat ist bei der Darstellung notwendig. Das so gewonnene CH_3Rb enthält etwas Lithium (Atomverhältnis Rb:Li ca. 15:1).

Methylcaesium kann nicht aus Caesium-*tert*-butylat und Methylithium analog (1) gewonnen werden, da Caesium-*tert*-butylat in Ether unlöslich ist. Jedoch gelingt die Darstellung aus dem in Ether gut löslichen Caesium-2-methyl-2-pentanolat und CH_3Li bei -20°C gemäß (2). Die in Ether schwerlöslichen, hellbraunen Produkte enthalten auch hier Lithium (Atomverhältnis Cs:Li ca. 8:1).



Sowohl CH_3Rb als auch CH_3Cs sind unter gereinigtem, trockenem Stickstoff einige Tage beständig. Sie zersetzen sich bei Lichteinwirkung langsam unter Graufärbung. Schon äußerst geringe Spuren von Luft oder Feuchtigkeit führen zu explosionsartigem Zerfall (Vorsicht!).

Strukturbestimmung und -beschreibung

Die feinkristallinen Präparate wurden, wie schon in vorhergehenden Veröffentlichungen beschrieben, mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers unter Verwendung von Cu-K_α -Strahlung vermessen⁵⁾. Die Auswertung ergab, wie im Falle des Methylkaliums²⁾, eine hexagonale Elementarzelle, die zwei Formeleinheiten enthält.

Tab. 1. Daten der Elementarzelle

	CH_3Rb	CH_3Cs	vgl. CH_3K ⁴⁾
<i>a</i>	4.48 ₈ Å	4.70 ₅ Å	4.27 ₈ Å
<i>c</i>	8.56 ₂ Å	9.01 ₁ Å	8.28 ₃ Å
<i>c/a</i>	1.91	1.92	1.94
<i>d</i>	2.24 (g/cm ³)	2.84 (g/cm ³)	1.37 (g/cm ³)
<i>V</i>	149 Å ³	172 Å ³	131 Å ³

Die Struktur von CH_3Rb und CH_3Cs ist vom NiAs-Typ, wobei in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ folgende Lagen besetzt sind: 2Rb bzw. Cs in (0, 0, 0) und 2C in $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$. Eine Lokalisierung der H-Atome ist aus den Pulverdaten nicht möglich.

Für diesen Strukturtyp ergeben Intensitätsrechnungen eine gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten (vgl. Tab. 2). Der $R(I)$ -Wert beträgt für CH_3Rb 12.8% und für CH_3Cs 13.4%.

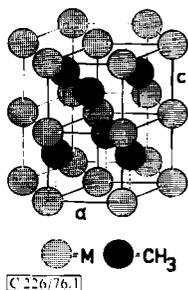
Ebenso wie beim CH_3K liegen somit beim CH_3Rb und CH_3Cs isolierte CH_3 -Anionen und Alkali-Kationen vor (Abb.).

Aus den Metall-Methyl-Abständen (Tab. 3) kann durch Subtraktion des Kationenradius der effektive Radius der Methylgruppe berechnet werden. Es ergibt sich ein praktisch konstanter CH_3 -Radius von 1.84–1.89 Å.

⁵⁾ Ein Einfluß des CH_3Li (oder ROLi ?)-Gehalts auf die Pulverdaten ließ sich nicht feststellen. Es wurden keine Fremmlinien beobachtet.

Tab. 2. Netzebenenabstände und Intensitäten

$hk \cdot l$	CH_3Rb				CH_3Cs			
	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
00·2	4.295	4.281	28.4	26.8	4.521	4.503	30.5	24.9
10·0	3.885	3.887	79.4	72.5	4.085	4.072	72.5	63.5
10·1	3.539	3.539	3.6	1.7	—	3.709	0.0	0.1
10·2	2.882	2.878	100.0	87.9	3.024	3.019	72.0	63.8
10·3	2.301	2.301	0.7	0.3	—	3.002	0.0	0.1
11·0	2.242	2.244	16.9	17.6	2.350	2.350	14.8	14.5
00·4	2.141	2.141	6.4	4.9	2.252	2.251	5.9	4.1
11·2	1.986	1.988	12.5	13.9	2.084	2.084	17.6	13.9
20·0	1.940	1.943	9.0	7.6	2.036	2.036	6.8	6.8
20·1	—	1.895	0.0	0.8	—	1.986	0.0	0.0 ₄
10·4	1.875	1.875	13.4	12.8	1.971	1.970	13.3	11.9
20·2	1.768	1.770	10.9	11.8	1.859	1.855	9.9	10.4
20·3	—	1.606	0.0	0.0 ₃	—	1.685	0.0	0.0 ₁
10·5	—	1.567	0.0	0.0 ₂	—	1.647	0.0	0.0 ₁
11·4	1.550	1.549	6.0	6.6	1.627	1.626	6.3	5.9
21·0	1.469	1.469	3.2	4.1	1.539	1.539	0.7	3.8
21·1	—	1.448	0.0	0.0 ₃	—	1.517	0.0	0.0 ₁
20·4	1.438	1.439	2.6	3.7	1.512	1.510	3.8	3.5
00·6	1.428	1.427	0.7	0.6	—	1.501	0.0	0.5
21·2	1.390	1.389	7.7	7.0	1.457	1.456	6.3	6.4
10·6	1.341	1.340	2.5	3.0	1.408	1.408	2.5	2.6
21·3	—	1.306	0.0	0.0 ₁	—	1.369	0.0	0.0 ₁

Abb.: Struktur von CH_3M ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Tab. 3. Wichtigste interatomare Abstände sowie Kationen- und Methylradien

Rb—Rb	4.49 Å	Cs—Cs	4.70 Å	parallel zur <i>a</i> -Achse
Rb—Rb	4.28 Å	Cs—Cs	4.50 Å	parallel zur <i>c</i> -Achse
Rb—CH ₃	3.36 Å	Cs—CH ₃	3.53 Å	Schwerpunkt
	Abstand M—CH ₃	M ⁺ -Radius (Pauling)	Radius der Methylgruppe ^{a)}	
CH ₃ K	3.22	1.33	1.89 Å	
CH ₃ Rb	3.36	1.48	1.88 Å	
CH ₃ Cs	3.53	1.69	1.84 Å	

^{a)} Abstand M—CH₃ minus M⁺-Radius.

Somit kann die Gitteraufweitung in der Reihenfolge CH_3K , CH_3Rb , CH_3Cs allein durch die Zunahme der Metallionenradien erklärt werden.

Wir danken der *Metallgesellschaft AG, TA Hans-Heinrich-Hütte*, Langelsheim (Harz) für die freundliche Überlassung von Rubidium- und Caesiummetall.

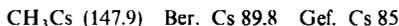
Experimenteller Teil

Bei allen Arbeiten ist auf strengsten Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu achten. Alle Glasgeräte müssen vorher durch Erhitzen i. Vak. sorgfältig getrocknet werden.

Methylrubidium: Zu einer Lösung von 3.3 g (20 mmol) Rubidium-*tert*-butylat (durch Sublimation i. Vak. gereinigt) in 300 ml absol. Diethylether werden bei -20°C innerhalb von 10 s 50 ml Ether, die 0.396 g (18 mmol) Methylithium (hergestellt aus Lithium und $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) enthalten, gegeben (10% Unterschub an Methylithium). Sofort erfolgt eine leicht bräunliche Fällung. Das Reaktionsgefäß wird rasch in eine CO_2 /Alkohol-Mischung gestellt und über Nacht stehengelassen. Vom abgesetzten Produkt wird die überstehende Lösung abpipettiert und die restliche Lösung bei -78°C (G 3-Fritte) abfiltriert. Nach Waschen mit gekühltem Ether und Hexan (-78°C) wird das hellbraune Produkt bei 10^{-3} Torr/Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1.30 g (72%). Atomverhältnis Rb/Li ca. 15:1, flammenphotometrisch bestimmt. Eine C,H-Analyse konnte wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit nicht durchgeführt werden.



Methylcaesium: Zu einer Lösung von 1.87 g (8 mmol) Caesium-2-methyl-2-pentanolat (dargestellt aus Caesium und 2-Methyl-2-pentanol in Hexan mit anschließender Sublimation) in 100 ml absol. Diethylether werden bei -30°C unter Rühren innerhalb von 10 s 30 ml Ether, die 0.158 g (7.2 mmol) Methylithium enthalten, gegeben. Sonst wird wie bei der Darstellung von Methylrubidium verfahren. Ausb. 0.69 g (65%) hellbraunes, feinkristallines Pulver. Atomverhältnis Cs:Li ca. 8:1, flammenphotometrisch bestimmt. Für die C,H-Analyse gilt das oben Gesagte.



[226/76]