

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 44<sup>1)</sup>

## Darstellung und Struktur von Methylnatrium. Strukturbestimmung an NaCD<sub>3</sub>-Pulvern bei 1.5 und 300 K durch Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung

Erwin Weiss<sup>\*a</sup>, Siegfried Corbelin<sup>a</sup>, Jeremy Karl Cockcroft<sup>b</sup> und Andrew Nicholas Fitch<sup>c</sup>Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, FRGInstitut Laue-Langevin<sup>b</sup>,  
156 X, Grenoble 38042 Cedex, FranceDepartment of Chemistry, University of Keele<sup>c</sup>,  
Staffordshire ST5 5BG, UK

Eingegangen am 12. Februar 1990

**Key Words:** Methylsodium (deuterated) / Neutron diffraction / Synchrotron radiation diffraction

### Metal Alkyl and Aryl Compounds, 44<sup>1)</sup>. – Preparation and Structure of Methylsodium. Structure Determination using NaCD<sub>3</sub> Powders at 1.5 and 300 K by Neutron and Synchrotron Radiation Diffraction

[D<sub>3</sub>]Methylsodium (NaCD<sub>3</sub>) has been obtained by the reaction of [D<sub>3</sub>]methylithium with sodium *tert*-butoxide. Its crystal structure has been determined from NaCD<sub>3</sub> powder samples using the combination of neutron and synchrotron radiation diffraction techniques. Studies at 1.5 and 300 K show a new structure type (orthorhombic, space group *I*222, *Z* = 16). Na and C atomic positions have been obtained from synchrotron radiation data and subsequently D positions by neutron diffraction. The complete structure has been refined using Rietveld methods. – Half of the ions are arranged in tetramers,

(NaCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, similar to those in methylithium. The orientation of the methanide ions with respect to the three next Na ions is staggered. The remaining 8 Na and 8 methanide ions interconnect the tetramers by Na–C contacts; their Na ions are arranged in zigzag chains. Thus, the structure of methylsodium shows elements of the methylithium and methylpotassium structure. All methanide ions are trigonal-pyramidal with C–D 109 pm and D–C–D angles of 106° (1.5 K). Na–C distances vary from 253 to 291 pm, depending upon the methyl-Na orientation. IR data of NaCD<sub>3</sub> are given.

In vorausgehenden Arbeiten konnten wir die Kristallstrukturen von Methylithium<sup>2)</sup>, Methylkalium<sup>3)</sup>, Methylrubidium und Methylcaesium<sup>4)</sup> mittels Pulvermethoden aufklären und in jüngster Zeit die Strukturen von LiCD<sub>3</sub><sup>5)</sup> und KCD<sub>3</sub><sup>6)</sup> durch Neutronenbeugung bei 1.5 und 293 K weiter verfeinern.

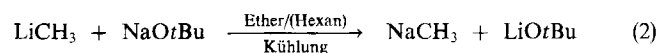
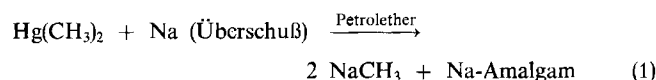
Während Methylithium tetramere (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Aggregate bildet (*T<sub>d</sub>*-Symmetrie, kubische Raumgruppe *I*43*m*), folgen KCH<sub>3</sub>, RbCH<sub>3</sub> und CsCH<sub>3</sub> einem anderen Strukturtyp. Hier finden sich isolierte, pyramidale Methanid-Ionen, die jeweils von 6 Kationen trigonal-prismatisch koordiniert sind. Maßgeblich für diesen Unterschied sind die verglichen mit Li erheblich größeren Ionenradien der schweren Alkali-Metalle. Demgegenüber spielt die Frage der kovalenten Metall-C-Bindungsanteile eine geringere Rolle als früher angenommen<sup>7)</sup> wurde.

Die besondere Zwischenstellung des Methylnatriums zeigte sich bereits bei unseren früheren Untersuchungen<sup>8)</sup>. Voraussetzung hierfür war ein brauchbares Darstellungsverfahren für Methylnatrium.

#### Darstellung von Methylnatrium und bisherige Ergebnisse

Bei unseren ersten Versuchen zur Strukturauflklärung von Methylnatrium konnten zunächst mittels der in der Lite-

ratur beschriebenen Darstellungsmethode<sup>9)</sup> gemäß (1) nur durch Natriumamalgam stark verunreinigte Präparate erzielt werden. Daraufhin fanden wir<sup>8)</sup> in der Reaktion von Methylithium mit Natrium-*tert*-butoxid ein wesentlich geeigneteres Darstellungsverfahren, Gl. (2).



Allerdings enthielten die luftempfindlichen, fast farblosen Präparate stets Methylithium (Molverhältnis NaCH<sub>3</sub>/LiCH<sub>3</sub> je nach Darstellung 36:1 bis ca. 3:1). Es zeigte sich, daß die Mitfällung von Methylithium mit fallendem Gehalt an Hexan im Lösungsmittelgemisch abnahm, sich aber nicht völlig unterdrücken ließ. Bei diesen Umsetzungen wurde stets eine Lösung von Methylithium vorgelegt und gelöstes NaOtBu hinzugefügt.

Röntgenographische Untersuchungen an den so erhaltenen feinteiligen Pulvern ermöglichten aber schließlich die Strukturbestimmung<sup>8)</sup>. Es ergaben sich tetramere Aggregate, (NaCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, allerdings mit einer komplizierteren Anordnung

als im Falle von Methyllithium. Eine kubische Riesenzelle ( $a = 2020$  pm, Raumgruppe  $F\bar{4}3c$ ) enthält 24 derartige Einheiten unter Ausbildung großer Hohlräume, so daß eine Zeolith-artige Struktur resultiert. Dementsprechend ist die Dichte auffallend niedrig ( $0.735$  gcm $^{-3}$ , berechnet für Li-freies Präparat) und liegt sogar unter dem Wert für Methyllithium. In dieses Wirtsgitter können vollständige  $(\text{LiCH}_3)_4$ -Einheiten ohne erkennbare Gitteraufweitung bis zum strukturell vorgegebenen  $\text{NaCH}_3/\text{LiCH}_3$ -Verhältnis 3:1 eingebaut werden.

Beim Trocknen Lithium-armer Methylnatrium-Präparate wurde bei etwa  $80^\circ\text{C}$  eine Phasenumwandlung beobachtet. Dabei war die Bildung einer kompakteren Struktur zu vermuten, was zu den weiteren, hier beschriebenen Untersuchungen und damit zur Aufdeckung der eigentlichen Methylnatrium-Struktur führte.

Dieses Methylnatrium entsteht direkt, wenn (ohne Hexanzusatz und bei Raumtemperatur) in Abänderung der oben beschriebenen Umsetzung zur vorgelegten  $\text{NaOtBu}$ -Lösung die  $\text{LiCH}_3$ -Lösung getropft wird. Die abfiltrierten und getrockneten Produkte sind gleichfalls sehr luftempfindlich, jedoch bei Raumtemperatur stabil. Sie enthalten auch noch geringe Mengen Lithium (Na:Li-Atom-Verhältnis etwa 20:1), erlauben aber die anschließend beschriebene Kristallstrukturuntersuchung.

Offensichtlich beruht die Bildung der früher erhaltenen  $\text{NaCH}_3$ - $\text{LiCH}_3$ -Einschlußverbindung auf einem Templat-Effekt. Methyllithium liegt auch in Diethylether-Lösung tetramer vor<sup>10</sup>. Gibt man hierzu  $\text{NaOtBu}$ , so baut das ausfallende  $\text{NaCH}_3$  um diese Tetramere herum sein Wirtsgitter auf.

Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen war zur Vermeidung eines hohen Streuuntergrundes deuteriertes Methylnatrium,  $\text{NaCD}_3$ , erforderlich; es wurde aus  $\text{LiCD}_3$ <sup>6</sup> und  $\text{NaOtBu}$  erhalten.

### Strukturuntersuchungen mittels Neutronen- und Synchrotronstrahlen-Beugung

Orientierende Röntgenuntersuchungen an  $\text{NaCH}_3$ -Pulvern ergaben linienreiche Diagramme, die wegen ungenügender Auflösung nicht indizierbar waren. Dies gelang erst mittels Neutronenbeugungsuntersuchungen von  $\text{NaCD}_3$ -Proben am hochauflösenden Pulverdiffraktometer D2B des Instituts Laue-Langevin, Grenoble<sup>11</sup>. Die Messungen erfolgten bei 1.5 und 300 K in Schritten von  $0.05^\circ$  ( $5 < 2\Theta < 155$  bzw.  $150^\circ$ ; Wellenlänge 159.4 pm, Meßzeiten jeweils etwa 12 Stunden). Zusätzliche Messungen bei 1.5 K wurden am D1A-Diffraktometer durchgeführt (Wellenlängen 299.0 und 190.0 pm;  $5 < 2\Theta < 156^\circ$ ). Sowohl die bei 1.5 als auch 293 K erhaltenen Diagramme (Abb. 1) ließen sich mittels ITO-Methoden<sup>12</sup> orthorhombisch-innenzentriert indizieren (Gitterparameter in Tab. 1). Somit erfolgt im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung.

Die Atomlagenbestimmung mit Hilfe von Direktmethoden bereitete zunächst Schwierigkeiten; zudem haben Na, C und D ähnliche Neutronen-Streuvermögen. Daher erfolgte zunächst eine Synchrotronstrahlen-Untersuchung, da hier der Streubeitrag der D-Atome vernachlässigbar ist und sich

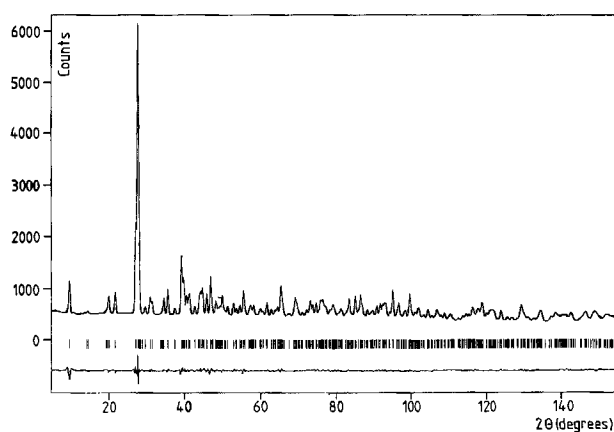


Abb. 1. Neutronenbeugungskurven für  $\text{NaCD}_3$  bei 1.5 K. Beobachtete Intensitäten  $y_0$  und berechnete Intensitäten  $y_c$  (übereinandergezeichnet) darunter berechnete Reflexlagen (senkrechte Striche) und Differenzkurve  $y_0 - y_c$ .

damit das Strukturproblem vereinfacht. Diese Messung wurde bei 293 K am Diffraktometer 9.1<sup>13</sup> des Daresbury Radiation Laboratory durchgeführt (Wellenlänge 109.67 pm,  $5^\circ < 2\Theta < 75^\circ$ ). Sie lieferte ein gleichfalls sehr gut aufgelöstes Beugungsdiagramm (Abb. 2), mit dessen Intensitätswerten nun die Na- und C-Atome in der Raumgruppe  $I222$  lokalisierbar waren (Direktmethoden<sup>14</sup>, Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung vgl. Abb. 2).

Daraufhin wurden aus den Neutronenbeugungsdaten die fehlenden D-Lagen ermittelt, und die Gesamtstruktur konnte mittels Rietveld-Methoden<sup>15-17</sup> verfeinert werden (vgl. Abb. 1). Nach mehreren Zyklen resultierten die in Tab. 1 enthaltenen Werte; die Atomnumerierung ergibt sich aus der stereoskopischen Abb. 3.

Die kombinierte Anwendung von Neutronen- und Synchrotronstrahlen-Beugung zur Ab-initio-Strukturbestimmung an Kristallpulvern ist neu; sie scheint bisher nur in einem Falle<sup>18</sup> erfolgreich benutzt worden zu sein. Bei der anhaltenden Entwicklung hochauflösender Diffraktometer ist zu erwarten, daß diese Techniken zunehmende Bedeu-

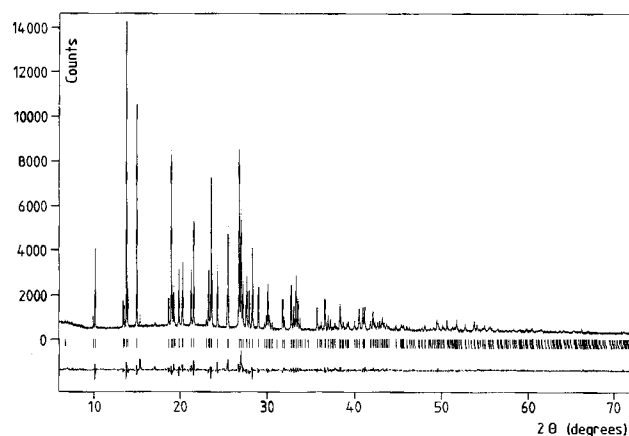


Abb. 2. Synchrotronstrahlen-Beugungskurven für  $\text{NaCD}_3$  bei 293 K. Beobachtete Intensitäten  $y_0$  und berechnete Intensitäten  $y_c$  (übereinandergezeichnet) darunter berechnete Reflexlagen (senkrechte Striche) und Differenzkurve  $y_0 - y_c$  (Intensitätsrechnungen ohne Berücksichtigung der D-Atome)

tung zur Ermittlung auch komplizierter Strukturen erlangen.

### Struktur von Methylnatrium

Mit der vorliegenden Arbeit schließt sich die bei den Strukturen der Alkalimethyle noch bestehende Lücke. Demnach folgt Methylnatrium einem eigenen Strukturtyp. Eine orthorhombische Zelle (Raumgruppe  $I222$ , Nr. 23<sup>19</sup>) enthält 16 Formeleinheiten, welche sich auf Lagen verschiedener Zähligkeiten und Punktsymmetrien verteilen, z. B. 4 Na(1) (in  $h$ ), 4 Na(2) (in  $i$ ) und 8 Na(3) (in  $k$ ). Die aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen resultierenden Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. In der anschließenden Diskussion wird vorrangig auf die genaueren, für 1.5 K erhaltenen Werte eingegangen.

Zur weiteren Beschreibung der relativ komplizierten Struktur dienen die Abb. 4–6. Bei Betrachtung mehrerer angrenzender Elementarzellen (Abb. 4) ist erkennbar, daß sich die Hälfte der Ionen [8 × Na(3), 8 × C(2), je 8 × D(4,5,6)] zu Tetrameren, (NaCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, zusammenschließt. Diese sind in Reihen parallel zur  $x$ - und  $z$ -Achse angeordnet. Dazwischen liegen die restlichen Na- und CD<sub>3</sub>-Ionen [Na(1,2), C(1), D(1,2,3)], wobei die Na-Ionen Zickzack-Ketten parallel zur  $z$ -Achse bilden. Diese Ionen verknüpfen durch Na–C-Kontakte die Tetrameren. Ihre C-Atome sind dadurch besonders hoch koordiniert (3 × H, 4 × Na), ähnlich wie bei (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Ein Tetramer ist in Abb. 5 dargestellt. Die zentrale Na<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Einheit bildet einen stark verzerrten Würfel, bestehend aus zwei sich durchdringenden, ungleich großen Na<sub>4</sub>- und C<sub>4</sub>-Tetraedern. Jedes Tetraeder ist geringfügig verzerrt, was sich durch schwankende Na(3)–Na(3)- und Na(3)–C(2)-Abstände ausdrückt. Im Tetramer sind die CD<sub>3</sub>-Ionen mit ihren

Tab. 1. Strukturdaten für NaCD<sub>3</sub> bei 1.5 K (aus Neutronenbeugung, Wellenlänge 159.4 pm)

Zellparameter:  $a = 676.86(1)$ ,  $b = 1860.16(4)$ ,  $c = 657.62(1)$  pm,  $V = 827.99 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte für NaCD<sub>3</sub> ber. 1.315, für NaCH<sub>3</sub> ber. 1.220 gcm<sup>-3</sup>.  $R_{wp} = \{\sum [w(y_o - y_c)^2]\}^{1/2} / \sum [w(y_o)^2]$ : 0.057,  $R_p$  erwartet 0.028,  $R_1 = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ : 0.03.

$$B_{ij} = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2klb^* c^* B_{23} + 2hla^* c^* B_{31})]$$

#### Atomparameter und Temperaturfaktoren

	$x$	$y$	$z$	B(iso)	N
Na(1)	0.5000	0.3603(4)	0.0000	0.87(5)	4
Na(2)	0.5000	0.2981(4)	0.5000	0.87(5)	4
Na(3)	0.1532(6)	0.4368(2)	0.3384(8)	0.87(5)	8
C(1)	0.2333(3)	0.3070(2)	0.2231(4)	0.99(5)	8
C(2)	0.2364(4)	0.4307(1)	0.7308(4)	1.16(4)	8
D(1)	0.1398(5)	0.3234(1)	0.0923(5)		8
D(2)	0.1289(6)	0.2940(1)	0.3436(5)		8
D(3)	0.3036(5)	0.2566(1)	0.1825(6)		8
D(4)	0.2282(5)	0.4497(1)	0.8897(5)		8
D(5)	0.3860(5)	0.4392(1)	0.6776(5)		8
D(6)	0.2147(5)	0.3727(1)	0.7366(5)		8

#### Anisotrope Temperaturfaktoren

	B[1,1]	B[2,2]	B[3,3]	B[1,2]	B[2,3]	B[3,1]
D(1)	2.2(1)	2.0(1)	2.2(1)	-0.1(1)	1.2(1)	-0.9(1)
D(2)	2.7(2)	2.3(1)	2.2(1)	0.6(1)	0.7(1)	0.7(1)
D(3)	2.4(1)	1.5(1)	3.8(2)	0.9(1)	-0.6(1)	-0.5(1)
D(4)	3.6(2)	2.3(1)	2.1(1)	0.7(1)	-0.8(1)	0.7(1)
D(5)	2.7(1)	2.1(1)	3.0(1)	-0.5(1)	1.7(1)	0.1(1)
D(6)	2.4(1)	1.3(1)	3.0(1)	-0.2(1)	-0.4(1)	-0.8(1)

Tab. 2. Strukturdaten für NaCD<sub>3</sub> bei 300 K (aus Neutronenbeugung, Wellenlänge 159.4 pm)

Zellparameter:  $a = 681.04(3)$ ,  $b = 1886.30(9)$ ,  $c = 664.61(3)$  pm,  $V = 853.79 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte für NaCD<sub>3</sub> ber. 1.276, für NaCH<sub>3</sub> ber. 1.183 gcm<sup>-3</sup>.  $R_{wp} = 0.057$ ,  $R_p$  erwartet 0.029,  $R_1 = 0.034$

#### Atomparameter und Temperaturfaktoren

	$x$	$y$	$z$	B(iso)	N
Na(1)	0.5000	0.3586(10)	0.0000	3.6(1)	4
Na(2)	0.5000	0.2991(10)	0.5000	3.6(1)	4
Na(3)	0.1626(16)	0.4368(6)	0.3357(20)	3.6(1)	8
C(1)	0.2340(9)	0.3068(4)	0.2244(10)	2.9(1)	8
C(2)	0.2358(11)	0.4314(5)	0.7332(12)	3.3(1)	8
D(1)	0.1438(15)	0.3226(5)	0.1032(14)		8
D(2)	0.1282(17)	0.2958(5)	0.3400(15)		8
D(3)	0.3050(14)	0.2580(3)	0.1903(17)		8
D(4)	0.2215(20)	0.4478(6)	0.8847(13)		8
D(5)	0.3804(13)	0.4383(6)	0.6811(18)		8
D(6)	0.2218(17)	0.3760(5)	0.7327(16)		8

#### Anisotrope Temperaturfaktoren

	B[1,1]	B[2,2]	B[3,3]	B[1,2]	B[2,3]	B[3,1]
D(1)	6.1(6)	4.7(5)	7.7(6)	-0.4(4)	1.5(4)	-4.1(4)
D(2)	7.4(6)	8.5(7)	5.4(6)	-2.0(5)	1.8(5)	2.9(4)
D(3)	7.3(6)	3.5(5)	12.6(9)	1.7(4)	-4.2(5)	-2.0(5)
D(4)	15.0(1)	8.7(8)	4.6(4)	6.3(7)	-0.1(5)	0.3(7)
D(5)	5.0(5)	10.2(8)	15.0(1)	-1.2(6)	6.0(8)	-1.7(6)
D(6)	8.9(7)	5.0(5)	11.6(8)	0.3(5)	-1.3(5)	-5.6(6)

Tab. 3. Abstände [pm] und Winkel [°] in NaCD<sub>3</sub> aus Neutronenbeugung

	bei 1.5 K	bei 300 K
CD <sub>3</sub> -Ionen:		
C(1)–D(1)*)	111.1(4)	105.6(12)
C(1)–D(2)	108.9(5)	107.4(12)
C(1)–D(3)	108.5(5)	106.5(11)
C(2)–D(4)	110.4(4)	105.8(10)
C(2)–D(5)	108.3(5)	105.2(10)
C(2)–D(6)	108.9(5)	105.0(12)
C–D (Mittel)	109.4	105.9
D(1)–C(1)–D(2)	104.8(3)	102.1(8)
D(1)–C(1)–D(3)	107.3(3)	110.2(10)
D(2)–C(1)–D(3)	105.8(4)	106.9(9)
D–C–D (Mittel)	106.0	106.4
D(4)–C(2)–D(5)	107.8(3)	111.3(11)
D(4)–C(2)–D(6)	106.1(4)	106.6(10)
D(5)–C(2)–D(6)	106.4(4)	102.0(10)
D–C–D (Mittel)	106.4	106.6
Na(1)–C(1)	252.8(4)	254.2(10)
Na(1)–C(2)	283.4(4)	287.5(12)
Na(2)–C(1)	256.9(2)	258.0(6)
	und 291.1(3)	296.0(19)
		(kurzer Kontakt)
		(langer Kontakt)
Na(31)–C(21)**)	264.4(6)	269.0(14)
Na(31)–C(23)	267.9(5)	275.4(15)
Na(31)–C(24)	256.9(4)	257.7(15)
Na(31)–C(11)	258.9(5)	260.7(15)
Na(31)–Na(32)**)	313.4(5)	325.4(15)
Na(31)–Na(33)	297.0(7)	311.0(15)
Na(31)–Na(34)	316.8(6)	323.3(15)
Na–Na (Mittel)	309.1	319.9

\* C–D-Abstände unkorrigiert für Librationen, sie werden daher bei 300 K etwas kürzer als bei 1.5 K gefunden.

\*\* Numerierung vgl. Abb. 5.

D-Atomen nach „außen“ orientiert; zudem stehen sie „auf Lücke“ (staggered) zu den jeweils drei benachbarten Na-Ionen der Heterocuban-Einheit. Hierin besteht Übereinstimmung mit dem Befund bei Methyllithium. Auch für die früher beim LiCH<sub>3</sub>-stabilisierten Methylnatrium gefundenen Tetramere (NaCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ergaben sich röntgenographisch äh-

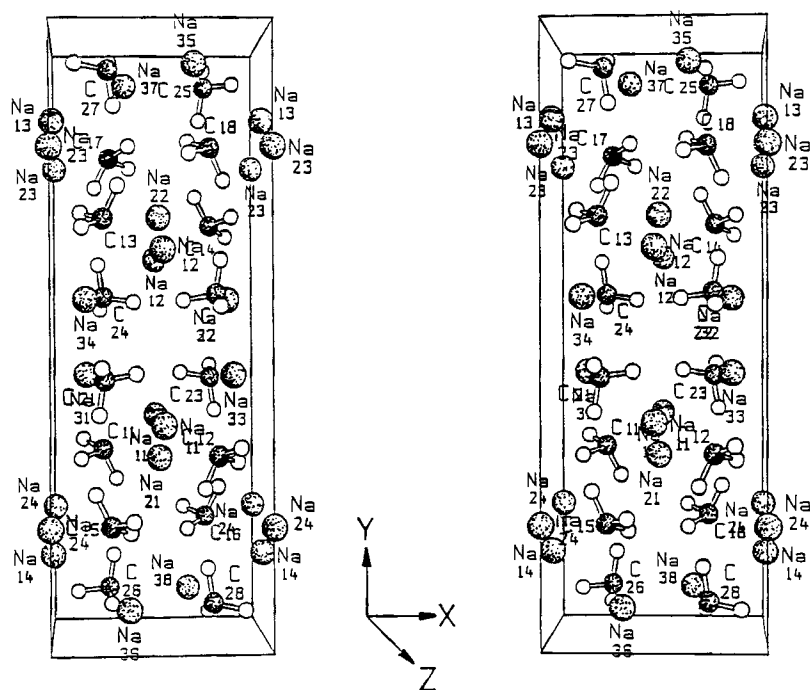


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung<sup>20)</sup> der Elementarzelle von  $\text{NaCD}_3$  mit Atomnumerierung (symmetrieverwandte Atome werden jeweils durch an 2. Stelle stehende Ziffern unterschieden)

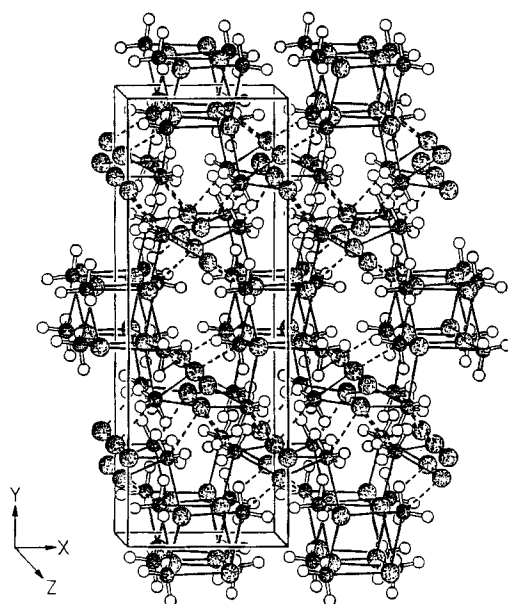


Abb. 4. Mehrere angrenzende Elementarzellen von Methyllithium. Je zwei hintereinander liegende tetramere Aggregate an den Bildrändern und in der Mitte. Alle kurzen  $\text{Na}-\text{C}$ -Kontakte sind durchgezogen, die längeren Kontakte (zu den „Methyl-Rückseiten“) gestrichelt gezeichnet

liche Werte [z.B.  $\text{Na}-\text{C}$  258(4) und 264(4) pm,  $\text{Na}-\text{Na}$  312(3) und 318(3) pm bei 300 K].

Stärker schwankende  $\text{Na}-\text{C}$ -Abstände findet man für die zwischen den Tetrameren befindlichen je 8 Na- und Methanid-Ionen. Sie hängen von der jeweiligen Methyl-Na-Orientierung ab und sind kurz [253–259 pm] bei unmittelbarem Kontakt zwischen Na und dem freien  $\text{sp}^3$ -Elektronenpaar des Methanid-Ions und etwa 30 pm länger bei Kontakt zu der dieser abgewandten Seite [z.B.  $\text{Na}(1)-\text{C}(2)$  283.4;  $\text{Na}(2)-\text{C}(1)$  291.1 pm]. Auch hierin besteht Analogie

zur Struktur des Methyllithiums; hier unterscheiden sich die  $\text{Li}-\text{C}$ -Kontakte um 10 (1.5 K) bis 28 pm (290 K)<sup>9)</sup>.

Methanid-Ionen: Im Zusammenhang mit den Untersuchungen an  $\text{KCD}_3$  diskutierten wir bereits eingehend die Struktur des  $\text{CH}_3^-$ -Anions. Die weiteren Präzisionsbestimmungen an  $\text{LiCD}_3$  und  $\text{NaCD}_3$  bestätigen erneut die *trigonal-pyramidale Struktur von Methanid-Ionen* im Festkörper. In allen drei Fällen sind die  $\text{C}-\text{D}$ -Abstände und  $\text{D}-\text{C}-\text{D}$ -Winkel sehr ähnlich [ $\text{NaCD}_3$ : 109.4 pm, 106.2°;  $\text{LiCD}_3$ : 107.2 pm, 108.2°;  $\text{KCD}_3$ : 109.6 pm, 105.2°; jeweils Mittelwerte bei 1.5 K]. Im Gegensatz zu  $\text{LiCD}_3$  bleiben bei  $\text{NaCD}_3$  die Winkel temperaturkonstant; die Dichte von Trideuteriomethyllithium erhöht sich beim Abkühlen von 300 auf 1.5 K nur um ca. 3%.

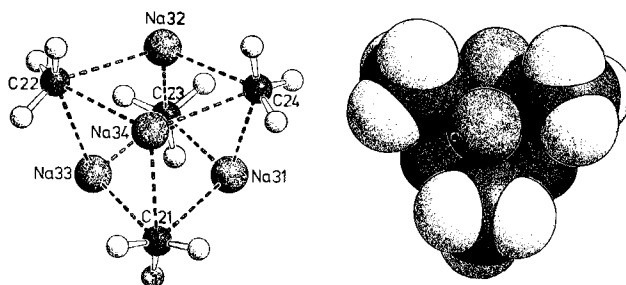


Abb. 5.  $(\text{NaMe})_4$ -Einheit. Abstandswerte [pm] für 1.5 K:  
 $\text{Na}(31)-\text{C}(21) = \text{Na}(32)-\text{C}(22) = \text{Na}(33)-\text{C}(23) =$   
 $\text{Na}(34)-\text{C}(24) = 264.4;$   
 $\text{Na}(31)-\text{C}(23) = \text{Na}(32)-\text{C}(24) = \text{Na}(33)-\text{C}(21) =$   
 $\text{Na}(34)-\text{C}(22) = 267.9;$   
 $\text{Na}(31)-\text{C}(24) = \text{Na}(32)-\text{C}(23) = \text{Na}(33)-\text{C}(22) =$   
 $\text{Na}(34)-\text{C}(21) = 256.9;$   
 $\text{Na}(31)-\text{C}(11) = \text{Na}(32)-\text{C}(14) = \text{Na}(33)-\text{C}(12) =$   
 $\text{Na}(34)-\text{C}(13) = 258.9;$

[die dem Tetramer unmittelbar benachbarten Atome  $\text{C}(11)$  bis  $\text{C}(14)$  sind nicht dargestellt; die zugehörigen Methanid-Ionen sind mit ihrem freien Elektronenpaar zum Na-Ion orientiert und bilden daher kurze Abstände]

Hinsichtlich seiner Struktur nimmt Methylnatrium also eine Mittelstellung zwischen Methyllithium und den Methyl-Verbindungen der schweren Alkalimetalle ein, indem sowohl tetramere Aggregate als auch Einzel-Ionen auftreten. Offensichtlich handelt es sich um ein typisches Ionengitter; dementsprechend ist die Verbindung auch nicht flüchtig. Durch die spezielle Struktur wird eine optimale Packung erreicht, wie das in Abb. 6 dargestellte Kalottenmodell verdeutlicht. Methylnatrium besitzt eine wesentlich größere Dichte als seine durch  $\text{LiCH}_3$  stabilisierte Form. Beim 300 K betragen die Werte  $d(\text{NaCD}_3) = 1.276$  und  $d(\text{NaCH}_3) = 1.183$  [ $\text{gcm}^{-3}$ ]; sie sind mit der Dichte von  $\text{NaNH}_2^{21)}$  (1.39) vergleichbar.

Ein Vergleich mit der Struktur von  $\text{NaNH}_2^{21)}$  ist naheliegend. Auch dieses kristallisiert orthorhombisch mit  $Z = 16$  Formeleinheiten, jedoch unterschiedlicher Raumgruppe ( $Fddd$ ,  $a = 806.0$ ,  $b = 892.9$ ,  $c = 104.27$  pm). Die H-Lagen wurden nicht bestimmt, plausible Werte können jedoch durch sterische Betrachtung hergeleitet werden. In diesem Ionengitter finden sich ausschließlich dimere Aggregate ( $\text{Na}_2\text{N}_2$ -Vierringe), jedoch keine Tetramere. Die Ringe sind gegeneinander versetzt, so daß über zusätzliche Na-N-Kontakte jedes Na-Ion etwa tetraedrisch von N koordiniert ist.

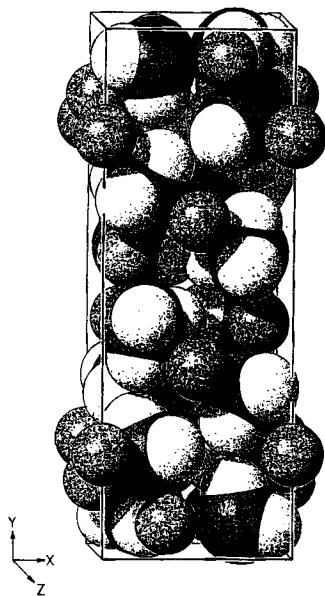


Abb. 6. Kalottenmodell der Elementarzelle von Methylnatrium. (Na-Radien willkürlich zu 110 pm gewählt; üblicher Ionenradius 97 pm)

### IR-spektroskopische Untersuchungen

Bereits bei unseren früheren Untersuchungen<sup>8)</sup> an durch  $\text{LiCH}_3$  stabilisiertem  $\text{NaCH}_3$  konnte auch IR-spektroskopisch auf pyramidale Methyl-Gruppen geschlossen werden, da mehrere C-H-Valenzschwingungen beobachtet wurden ( $2835$ ,  $2770$ ,  $2740$   $\text{cm}^{-1}$  in KBr). Die Zuordnung dieser und weiterer Banden war jedoch unsicher. Einerseits war in KBr-Preßlingen eine gewisse Zersetzung bei der Präparation nicht auszuschließen, andererseits erfolgte mit Nujol als Ein-

bettungsmittel weitgehende Bandenüberlappung. Die durch Deuterierung bewirkte langwellige Verschiebung um etwa den Faktor  $\sqrt{2}$  erlaubt nun (in Nujol) zuverlässigere Messungen. Im C-D-Valenzschwingungsbereich werden folgende Banden gefunden:

$\text{LiCD}_3$ : 2160 st,	2020 st (Werte in KBr, vgl. Lit. <sup>5)</sup> ;
$\text{NaCD}_3$ : 2140 st, 2120 sh, 2020 m, 1998 st;	
$\text{KCD}_3$ : 2140 st, 2095 st,	1992 st (Werte in KBr, vgl. Lit. <sup>6)</sup> )

Da im Methylnatrium-Gitter mehrere pyramidale Methanid-Ionen in unterschiedlicher Umgebung vorliegen, sind grundsätzlich auch mehr als zwei Valenzschwingungen zu erwarten. Zudem korrespondiert keine Gitterlage (local site symmetry) mit der  $C_{3v}$ -Symmetrie einer idealen Methyl-Gruppe. – Beim Vergleich der Reihe Li-Na-K deutet sich eine geringe langwellige Verschiebung der Valenzschwingungen an. Man kann sie mit einer zunehmend negativen Ladung des Methanid-Ions bzw. einer zunehmenden Polarisierung und damit Schwächung der C-D-Bindung korrelieren.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken ferner dem *Institut Laue-Langevin* für die Ermöglichung der Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie dem *Science and Engineering Research Council Daresbury Laboratory* für die Möglichkeit zur Ausführung der Synchrotronstrahlen-Beugungsuntersuchung. Herrn Dipl.-Chem. *H. Viebrock* sind wir für Hilfe bei der Datenauswertung zu besonderem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Alle Operationen erfolgten in geschlossenen Apparaturen; als Schutzgas diente gereinigtes Argon; sorgfältiges Trocknen der Lösungsmittel ist erforderlich.

*[D<sub>3</sub>]Methyllithium:* Wie bereits beschrieben<sup>9)</sup>, wird  $\text{CD}_3\text{Cl}$  (dargestellt aus  $\text{CD}_3\text{OD}$  und  $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$ ) zunächst mit Li-Spänen (Überschuß) in Diethylether zu Chlorid-haltigem  $\text{LiCD}_3$  umgesetzt und dieses anschließend mit einem Unterschub an  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{Hg}(\text{CD}_3)_2$  übergeführt. Auf dessen Isolierung kann verzichtet werden. Man destilliert es zusammen mit Ether in eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Vorlage, in der sich Li-Späne (Überschuß) befinden. Die Operation wird unter fortgesetztem Rühren und durch abschließendes Erhitzen des etherfreien Rückstandes auf  $150^\circ\text{C}$  beendet (Ölbad). In der Vorlage erfolgt unmittelbar die Bildung von Chlorid-freiem  $\text{LiCD}_3$ . Man läßt die Etherlösung sich erwärmen, beendet die Umsetzung durch 2tägiges Rühren bei Raumtemp. und filtriert von restlichem Lithium und Amalgam ab.

*[D<sub>3</sub>]Methylnatrium:* Zur Lösung von 13.2 g (0.14 mol)  $\text{NaOtBu}$  (dargestellt aus Na und  $t\text{BuOH}$  in THF durch 2tägiges Erhitzen unter Rückfluß) in 500 ml Diethylether tropft man unter Rühren im Verlauf von etwa 1 h eine Lösung von  $\text{LiCD}_3$  (ca. 0.18 mol) in 250 ml Ether. Nach Zugabe etwa der halben Menge beginnt die Ausfällung von Trideuteriomethylnatrium. Abschließend wird noch eine weitere h gerührt, dann der farblose Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.1 g (0.124 mol)  $\text{NaCD}_3$  (89%, bez. auf  $\text{NaOtBu}$ ).

$\text{CD}_3\text{Na}$ (41.05)	Ber. C 29.3 D 14.7
	Gef. C 29.6 D 14.7
	Na: Li-Atomverhältnis 20:1

CAS-Registry-Nummern

$(\text{NaCD}_3)_4$ : 126664-44-6 /  $\text{NaCH}_3$ : 18356-02-0 /  $\text{LiCD}_3$ : 15772-82-4

- <sup>1)</sup> 43. Mitteilung: E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. Fitch, *Angew. Chem.* **102** (1990), im Druck.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 197. — <sup>2b)</sup> E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **21** (1970) 265.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> E. Weiss, G. Sauer mann, *Angew. Chem.* **80** (1968) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 133. — <sup>3b)</sup> E. Weiss, G. Sauer mann, *Chem. Ber.* **103** (1970) 265.
- <sup>4)</sup> E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **110** (1977) 717.
- <sup>5)</sup> E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79.
- <sup>6)</sup> E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 1.
- <sup>7)</sup> C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 169.
- <sup>8)</sup> E. Weiss, G. Sauer mann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **116** (1983) 74.
- <sup>9)</sup> W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50** (1917) 262.
- <sup>10)</sup> P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4395.
- <sup>11)</sup> Wegen Einzelheiten zur Messung und Auswertung vgl. Lit.<sup>9)</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugungs-Untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54556 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>12)</sup> J. W. Visser, Programm ITO, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 89.
- <sup>13)</sup> Synchrotron Radiation Source (SRC), SERC Daresbury Laboratory, Warrington, UK.
- <sup>14)</sup> G. Sheldrick, SHELXS-86: *Program for Crystal Structure Solution*, Univ. Göttingen, 1984.
- <sup>15)</sup> H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65. Die Verfeinerung erfolgte mit einem Programm<sup>16)</sup>, das auch Pseudo-Voigt-Reflexformen, eine Mischung von Gauß- und Lorentz-Profilformen, berücksichtigt. Verfeinerungsparameter waren außer den in Tab. 1 angegebenen Werten: Skalierungsfaktor, Nullpunktkorrektur und vier Linienformparameter ( $u, v, w$ , Gauß/Lorentz-Verhältnis). Folgende Streulängen [fm] wurden verwendet: 3.630 (Na), 6.6484 (C), 6.674 (D)<sup>17)</sup>.
- <sup>16)</sup> J. K. Cockcroft: *PROFIL, a Rietveld Refinement Program with Chemical Constraints*, Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich).
- <sup>17)</sup> G. Koester und H. Rauch, *Recommended Values of Neutron Scattering Lengths*, IAEA Report No. 2517/RB, IAEA, Wien (1983).
- <sup>18)</sup> A. N. Christensen, D. E. Cox, M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **43** (1989) 19.
- <sup>19)</sup> *Internat. Tables for Crystallography*, Vol. A (T. Hahn, Ed.), D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht 1983.
- <sup>20)</sup> Strukturzeichnungen mittels SCHAKAL, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, E. Keller, *J. Appl. Crystallogr.* **22** (1989) 19.
- <sup>21)</sup> R. Juza, H. H. Weber, K. Opp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284** (1964) 73.

[61/90]