

Preliminary communication

Addition von Methyllithium an Cyanid

A. KLOPSCH und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1973)

Die Fortsetzung unserer Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von Alkylmetallen gegenüber Halogenid- und Pseudohalogenidionen¹ führte uns zum Methyllithium, dessen Reaktion mit dem Cyanidion im Hinblick auf mögliche Veränderungen der Mehrzentrenbindungen und damit der Struktur des tetrameren Methyllithiums² reizvoll erschien. Während nämlich die dimere Struktur des Al_2Me_6 durch Reaktion mit dem CN^- -Ion unter Bildung des $[\text{Me}_3\text{AlCNAlMe}_3]$ -Komplexes gelöst wird³, bleibt bei der gleichen Reaktion die dimere Ringstruktur des $[\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ⁴ erhalten, wobei sich der vermutlich sandwichartig strukturierte Komplex $[\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}\}_2\text{CN}\{\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ bildet⁵.

Eine Lösung von frisch dargestelltem Methyllithium in Diäthyläther⁶ reagiert während 4 Tagen bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren mit feingepulvertem Tetramethylammoniumcyanid vollständig, wenn man die Reaktanden im Molverhältnis 1/1 einsetzt:



Nach Ablauf der Reaktion wäscht man mit Äther und trocknet im Hochvakuum. Verwendet man weniger LiCH_3 , als es der Stöchiometrie von Gleichung (1) entspricht, so bleibt ein Teil des NMe_4CN unumgesetzt, was an der unveränderten CN-Schwingungsfrequenz des NMe_4CN (2050 cm^{-1})⁷ zu erkennen ist. Bei Verwendung eines Überschusses an LiCH_3 finden Folgereaktionen statt, die derzeit näher untersucht werden.

Das Reaktionsprodukt von Gleichung (1) ist ein farbloses feinteiliges, sehr hygroskopisches und sauerstoffempfindliches Pulver, das bei 255°C unter Zersetzung schmilzt. In Äther und Benzol ist das Präparat nahezu unlöslich. Analysen: Gef. C, 58.7; H, 12.0; Li, 6.0; N, 22.6. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{LiN}_2$ ber. C, 59.02; H, 12.30; Li, 5.74; N, 22.95%.

Tabelle 1 enthält das IR-Spektrum im Bereich von $250\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ mit den Zuordnungsvorschlägen. Nach der Kristallstrukturbestimmung bildet Lithiummethyl ein Li_4 -Tetraeder, dessen Flächen mit CH_3 -Gruppen derart besetzt sind, dass die H-Atome "auf Lücke" zu den Li-Atomen stehen². Diese ungewöhnliche Struktur äussert sich auch

in Besonderheiten des IR-Spektrums^{8,9}: Nach Krohmer und Goubeau⁹ wird $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ (zu erwarten etwa bei 1450 cm^{-1}) nicht beobachtet, was die Autoren mit der geringen Elektronegativität des Lithiums in Verbindung bringen; die $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung tritt entsprechend ungewöhnlich langwellig bei 540 cm^{-1} auf.

Vergleicht man das IR-Spektrum des $(\text{LiCH}_3)_4$ mit dem des Reaktionsproduktes aus Gl. 1, so fällt auf, dass die charakteristischen Absorptionen des Methylolithiums im wesentlichen wiedergefunden werden. Veränderungen beobachten wir hinsichtlich deut-

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM VON $[\text{NMe}_4\{\text{CH}_3\text{LiCN}\}]_4$ IN NUJOL BZW. HOSTAFYLON

cm^{-1}	<i>Int.</i> ^a	Zuordnung	
3035	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
3000	s	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2948	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2875	st	$\nu(\text{CH}_3)$	(LiMe)
2845 (Sch)	s	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2795	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(LiMe)
2778	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(LiMe)
2110 (Sch)	ss	$\nu(\text{CN})$	
2096	st	$\nu(\text{CN})$	
2075	ss		
1495	sst	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1482	s	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	(LiMe)
1468	s		
1411	s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1404	ss		
1070 (Sch)	ss	$\delta_s(\text{CH}_3)$	(LiMe)
1060	m		
970 (Sch)	ss	$\nu_{as}(\text{NC}_4)$	
960	m		
951	st		
510	m	$\rho(\text{CH}_3)$	(LiMe)
460	m	$\delta(\text{NC}_4)$	
425	m	$\nu(\text{Li}-\text{CH}_3)$	
370	m	$\nu(\text{Li}-\text{CN})$	

^asst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (Sch) = Schulter.

licher Aufspaltungen im CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungsbereich (s. Tab. 1), die ihre Ursache in Symmetriestörungen des regulären $(\text{LiCH}_3)_4$ -Tetraeders haben. Diese finden ihre Ergänzung in entsprechenden Symmetrierniedrigungen des NMe_4^+ -Kations, was besonders deutlich an der Aufspaltung der dreifach entarteten NC_4 -Valenzschwingung in ein Triplet (970, 960, 951 cm^{-1}) erkennbar ist. Die $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung des $(\text{LiCH}_3)_4$ wird durch die Addition des Cyanids von 540 nach 510 cm^{-1} verschoben, die übrigen Gerüstschwingungen erfahren nur geringe Verschiebungen. Eine neu auftretende Absorption bei 370 cm^{-1} ordnen wir der Li-CN-Valenzschwingung zu. Interessant ist

das Auftreten von $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, aufgespalten in ein Dublett bei $1482/1468 \text{ cm}^{-1}$. Wir folgern, dass durch die Addition des CN^- -Ions am Li-Atom dessen Elektronegativität so verstärkt wird, dass die im $(\text{LiCH}_3)_4$ aus Intensitätsgründen nicht beobachtbare Bande⁹ IR-aktiv wird. Die Befunde lassen die Vermutung zu, dass die Cyanidionen die Spitzen des Li_4 -Tetraeders des $(\text{LiCH}_3)_4$ besetzen, was zu der Formulierung $[\text{NMe}_4 \{ \text{CH}_3 \text{LiCN} \}]_4^-$ führt. Gegenüber NMe_4CN wird die CN-Valenzschwingung von 2050 cm^{-1} deutlich kurzwellig nach 2096 cm^{-1} verschoben, das Auftreten einer zweiten, schwächeren Bande bei 2110 cm^{-1} entspricht der Störung der regulären T_d -Symmetrie des komplexen Anions. Die Richtung der Frequenzänderung von $\nu(\text{CN})$ nach Addition am Lithium entspricht allgemeinen Erfahrungen, wenngleich das Ausmass der Verschiebung geringer ist als bei anderen Komplexen, z.B. $[\text{Me}_3\text{GaCN}]^-$ (2136 cm^{-1})¹.

LITERATUR

- 1 K. Dehnicke und I.L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1428; siehe dort weitere Literatur.
- 2 E. Weiss und G. Hencken, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 265.
- 3 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 23.
- 4 N. Atam, H. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 15.
- 5 K. Dehnicke und N. Atam, unveröffentlicht.
- 6 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, Bd. 13/1 (1970) 127.
- 7 F. Weller, *Dissertation Universität Marburg/Lahn*, 1971.
- 8 R. West und W. Glaze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3580.
- 9 P. Krohmer und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969) 238.