

DIE KRISTALL- UND ELEKTRONENSTRUKTUR DES METHYLLITHIUMS

E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN

Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genf (Schweiz)

(Eingegangen den 4. Februar 1964)

Unsere Kenntnis der Struktur lithiumorganischer Verbindungen gründet sich im wesentlichen auf physikalisch-chemische Untersuchungen an den höheren, in unpolaren Medien löslichen und z.T. flüssigen Lithiumalkylen. Aus Molekulargewichtsbestimmungen, spektroskopischen Untersuchungen und ihrer geringen Flüchtigkeit¹ hatte man schon seit langem auf eine Assoziation geschlossen und Elektronenmangelbindungen, ähnlich wie in $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_n$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$ (Ref. 2) vermutet. Für Äthyllithium in Lösung³ und Gasphase⁴ stehen Vorschläge für hexamere und tetramere Strukturen zur Diskussion. Vor kurzem konnte Dietrich⁵ die erste vollständige kristallographische Strukturbestimmung an einer lithiumorganischen Verbindung durchführen. Demzufolge bildet Äthyllithium tetramere Struktureinheiten, die jeweils aus zwei stark assoziierten Dimeren $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_2$ aufgebaut sind. Die Lithiumatome bilden dabei ein fast reguläres Tetraeder und über jeder Tetraederfläche steht eine Methylengruppe.

Weniger untersucht wurde bisher das Methyllithium als einfachster Vertreter einer alkaliorganischen Verbindung. Es ist nur in polaren Medien löslich — vermutlich unter Änderung seiner Struktur — und bildet in Äther trimere Aggregate⁶. Lösungsmittelfrei ist es nur als mikrokristallines, stark pyrophores Pulver erhältlich. Ziegler *et al.*⁷ teilten bereits vor einiger Zeit das Debyeogramm eines durch Umsetzung von Lithium mit Methylchlorid dargestellten Präparats mit, doch scheinen bisher noch keine Versuche unternommen worden zu sein, hieraus die Struktur abzuleiten. Ein hiervon völlig verschiedenes Debyeogramm fanden Brown und Rogers⁸ für ein durch Umsetzung von Äthyllithium mit Methyljodid⁹ dargestelltes Methyllithium. Nach eigenen vorläufigen Untersuchungen scheinen diese Präparate — und vermutlich auch das nach Schlenk und Holtz¹⁰ aus Äthyllithium und Dimethylquecksilber erhältliche Methyllithium — zusätzlich noch Äthyllithium zu enthalten. Der Äthylgehalt dieser Präparate wurde inzwischen experimentell belegt. Hierüber wird demnächst ausführlicher berichtet. Weitere Untersuchungen hierzu sind im Gange.

DARSTELLUNG DER PRÄPARATE UND ROENTGEN-MESSUNGEN

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde Methyllithium nach Ziegler⁶ hergestellt und bei $100^\circ/10^{-3}$ mm getrocknet. Das an der Luft ausserordentlich pyrophore, farblose Pulver kam in den an anderer Stelle¹¹ beschriebenen Präparatehaltern für Zählrohr-Goniometeraufnahmen zur Vermessung. Dabei konnten die früheren, mehr qualitativen Angaben⁷ bestätigt werden. Die mit Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) erhaltenen Diagramme liessen sich in einem *kubisch-raumzentrierten Gitter* mit $a =$

7.24₁ ± 0.01 Å indizieren. Von den im Bereich 2θ ≤ 90° zu erwartenden 21 Linien wurden 18 beobachtet.

Einige Schwierigkeiten ergaben sich bei den Bestimmungen der Linienintensitäten. Es enthalten nämlich die nach obigem Verfahren hergestellten Präparate stets noch ca. 5 % LiCl. Da sich die Gitterkonstanten von CH₃Li und LiCl wie 7.24:5.1396 ~ √2:1 verhalten¹², fallen die Reflexionen beider Verbindungen bei kleinen Winkeln praktisch zusammen. Ab 2θ > 35° ist die Aufspaltung an den Linienprofilen erkennbar, sie ist deutlich bei noch grösseren Winkeln und gestattet somit eine Kontrolle bei der Bestimmung der Gitterkonstanten des Methyllithiums mit LiCl als "innerem Standard". Aus den Intensitäten des LiCl bei grösseren Reflexionswinkeln liessen sich unter Heranziehung von Vergleichsaufnahmen des reinen LiCl schliesslich alle Intensitäten für reines CH₃Li korrigieren (Vgl. Tab. 1).

TABELLE 1

NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES METHYLLITHIUMS

$d_{\text{beob.}}$ (Å)	hkl	$a_{\text{beob.}}$ (Å)	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
5.152	110	7.26	> 71	115
3.625	200	7.25	84	84.1
2.959	{ 111* 211	(5.126*) 7.249	103 { 9* 94	100
2.571	{ 200* 220	5.142* 7.271	25 { 10* 15	18.1
2.292	310	7.249	38	43.3
2.095	222	7.257	1.6	1.9
1.9348	321	7.239	26	22.2
1.8207	{ 220* 400	5.145* (7.283)	10 { 5.7* 4.3	3.8
1.7080	330, 411	7.247	38	37.9
1.5535	420			0.3
1.5437	311*	5.152*	10 { 3.6* 6.4	6.3
1.4830	332*	7.240*		
	222*	5.137*	4.4 { 1.6* 2.8	4.4
1.4754	422	7.223	4.7	3.0
1.4212	510, 431	7.246	0.7	1.1
1.3214	521 400*	7.238		
	440			0.9
1.2403	530, 433	7.232	1.7	2.3
1.2056	600, 442	7.233	2.9	3.3
1.1779	331*	5.134*	5.6 { 1.2* 4.2	4.2
1.1722	611, 532	7.226	2.0*	1.0
~ 1.1557	420* 620	~ 5.159*		
1.1171	541	7.239	2.0	1.7
1.096	622	7.232	1.5	2.0
	631			0.7
	442*			
	444			0.8

* Werte für LiCl. CH₃Li: Mittelwert $a = 7.24_1 \pm 0.01$; LiCl: Mittelwert $a = 5.14_3 \pm 0.01$.

STRUKTURBESTIMMUNG

Mit der zu $a = 7.241 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ermittelten Gitterkonstante enthält die Elementarzelle 8 CH_3Li , entsprechend einer röntgenographischen Dichte $\rho = 0.769 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [vgl. Ref. 5 $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}) = 0.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$]. Reflexionen hkl sind nur für $h + k + l = 2n$ vorhanden. Zur Unterbringung für die Lithium- und Kohlenstoffatome kommt die 8-zählige Punktlage in der Raumgruppe $I\bar{4}3m-Td^2$ (Nr. 217, Ref. 13) in Betracht. Sie lautet für beide Atomsorten $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \pm x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x$ und legt damit diese Atome auf Raumdiagonalen des Würfels fest. Sieht man zunächst von den H-Atomen ab, so sind also nur die beiden Parameter $x(\text{Li})$ und $x(\text{C})$ zu bestimmen. Ein Strukturmodell lässt sich aus den Symmetriebedingungen sofort angeben: jeweils 4 Lithiumatome bilden Tetraeder mit den Schwerpunkten in $0, 0, 0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (Punktsymmetrie $\bar{4}3m-T_d$), die Methylgruppen stehen über den Tetraederflächen (Fig. 1).

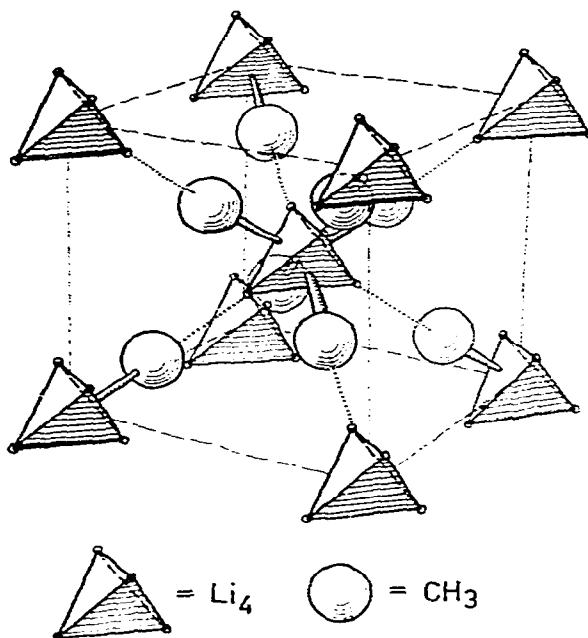


Fig. 1. Elementarzelle des Methylolithiums.

Bei den Intensitätsberechnungen wurde von nach stereochemischen Gesichtspunkten plausiblen Parametern ausgegangen und diese schrittweise bis zur besten Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten variiert. Eine wesentliche Verbesserung ergab sich nach Berücksichtigung der H-Atome durch den Streufaktor $f(\text{CH}_3) = f(\text{C}) + 3f(\text{H})$ für die Kohlenstoffatome*. Vom Versuch, die Wasserstoffatome zu lokalisieren, wurde abgesehen. Im übrigen wird aus den noch zu besprechenden interatomaren Abständen eine Rotation der Methylgruppen um ihre dreizähligen Achsen nahegelegt. Es wurden insgesamt 10 Intensitätsberechnungen für Parameter im Gebiet $x(\text{Li}) = 0.110-0.125$ und $x(\text{CH}_3) = 0.270-0.330$ ausgeführt. Bei den letzten

* Folgende Atom-Faktoren wurden verwendet: $f(\text{C})$ Ref. 14a; $f(\text{Li})$ Ref. 14b; $f(\text{H})$ Ref. 14c.

Rechnungen wurde ferner die Wärmebewegung der Atome durch einen durchschnittlichen isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt, der zu etwa $B = 2.2 \text{ \AA}$ bestimmt wurde¹⁵. Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ergab sich für $x(\text{Li}) = 0.125 \pm 0.006$ und $x(\text{CH}_3) = 0.320 \pm 0.003$. Der Fehler-Index* $R = 100 \frac{\sum [I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}]}{\sum I_{\text{beob.}}}$ hierfür beträgt 9.9% und dürfte der durch die Genauigkeit der Intensitätsmessungen gesetzten Grenze entsprechen. Tab. 1 bringt den Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten und Tab. 2 die sich ergebenden interatomaren Abstände.

TABELLE 2

KÜRZESTE INTERATOMARE ABSTÄNDE (Å) IN $(\text{CH}_3\text{Li})_4^*$

Li-Li	2.56 ₀ ± 0.12	vgl. ⁵ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_4$:	Li-Li	2.42; 2.60; 2.63
Li-CH ₃	2.27 ₉ ± 0.06		Li-CH ₂	2.19; 2.25; 2.47
Li _(I) -CH _{3(II)}	2.51 ₄ ± 0.12		Li _(I) -CH _{2(II)}	2.53
CH ₃ -CH ₃	3.68 ₇ ± 0.10		CH ₂ -CH ₂	3.63; 3.72; 3.88
CH _{3(I)} -CH _{2(II)}	3.89 ₃ ± 0.04		CH _{2(I)} -CH _{2(II)}	3.41; 4.00

* Die durch Indizes I, II gekennzeichneten Atome gehören zu verschiedenen, benachbarten Tetraedereinheiten; Angaben ohne Index beziehen sich auf zum gleichen Tetraeder gehörige Atome.

BESCHREIBUNG DER KRISTALLSTRUKTUR

Ähnlich wie in Äthyllithium liegen also auch in kristallinem Methyllithium tetramere Struktureinheiten vor. Je vier Lithiumatome bilden ein reguläres Tetraeder mit einer Kantenlänge von 2.56 Å. Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Mittel 2.55 Å der in Äthyllithium⁵ gefundenen Li-Li-Abstände (2.42, 2.60 und 2.62 Å). Über jeder Tetraederfläche befindet sich eine Methylgruppe im Abstand von 2.28 Å zu jedem Lithiumatom. Die vergleichbaren Li-CH₂-Abstände in Äthyllithium betragen im Mittel 2.30 Å.

Fig. 2 zeigt das Kalottenmodell einer derartigen Struktureinheit, wobei die H-Atome willkürlich "auf Lücke" zu den Li-Atomen gezeichnet sind. Demnach beträgt also die formale Koordinationszahl des Kohlenstoffs 6 und man hat *Vierzentren-Bindungen* zwischen Kohlenstoff und den Lithiumatomen anzunehmen. Jede $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheit stellt näherungsweise ein kugelförmiges Gebilde dar. Die im Gegensatz zu den höheren Lithiumalkylen geringere Flüchtigkeit und Löslichkeit in unpolaren Solventien des $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ kann durch van-der-Waalsche Kräfte in einem Molekelgitter allein nicht erklärt werden (diese Kräfte würden bei kugelförmigen Molekeln nach allgemeinen Regeln grosse Flüchtigkeit bei relativ hohem Schmelzpunkt erwarten lassen): es scheinen daher zusätzliche Anziehungskräfte wirksam zu sein. Diese können durch kovalente oder elektrostatische Bindungskräfte $\text{Li}^{\delta-} \dots \text{CH}_3^{\delta-}$ zwischen benachbarten $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten zustande kommen. Jedes Lithiumatom einer Tetrameren-Einheit ist nämlich im Abstand von 2.52 Å durch eine Methylgruppe einer benachbarten $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheit umgeben (vgl. Fig. 1), so dass eine dreidimensionale

* R enthält auch die Beiträge $I_{\text{ber.}}$ der nicht beobachteten Reflexionen, dagegen nicht $I_{\text{ber.}}$ und $I_{\text{beob.}}$ der ersten Reflexion 110. Die Schwächung von $I_{\text{beob.}}$ (110) rührt von der bei kleinen Reflexionswinkeln starken Absorption durch die zum Probenabschluss verwendete Kunststoff-Folie¹¹ her.

Wechselwirkung zwischen benachbarten Tetrameren zustande kommt. Wie am Kalottenmodell ersichtlich ist, sind die Methylgruppen sterisch in keiner Weise gehindert und werden sehr wahrscheinlich um ihre dreizähligen Symmetrieachsen rotieren.

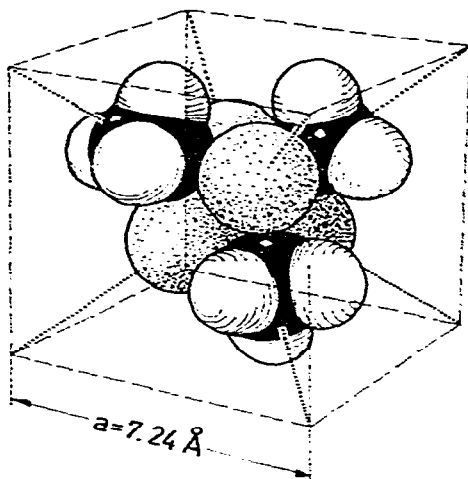


Fig. 2. Kalottenmodell einer tetrameren Struktureinheit $(\text{CH}_3\text{Li})_4$.

DIE ELEKTRONENSTRUKTUR TETRAMERER LITHIUMALKYLE $(\text{RLi})_4$

Tetrameres Methylithium und Äthylithium sind Elektronenmangel-Verbindungen. Bei ihrer valenztheoretischen Behandlung geht man daher am besten nicht von der Vorstellung gerichteter Valenzen mit Zweielektronenbindungen aus, sondern betrachtet die zu einer stabilen Struktur führenden Kombinationsmöglichkeiten der verfügbaren atomaren Elektronenbahnen. Dabei soll zunächst die Elektronenstruktur eines isolierten, tetraedrischen Lithiumalkyl-Tetrameren behandelt werden. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen derartigen Struktureinheiten sollen anschließend diskutiert werden.

Die Behandlung der Elektronenstruktur von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ wird durch dessen hohe Symmetrie (T_d) beträchtlich vereinfacht. Jedes Lithiumatom stellt natürlich seine $2s$ -Elektronenbahn für die Bindung zur Verfügung. Wegen der geringen Energiedifferenz (1,85 eV) zwischen dem $2s$ - und $2p$ -Zustand hat man auch $2p$ -Bahnen in Betracht zu ziehen. Die Methylgruppe steuert eine Hybridbahn — mit vermutlich vorwiegenden sp^3 -Charakter — bei, doch soll zunächst nur vorausgesetzt werden, dass die Bahn bezüglich der trigonalen Achse rotationssymmetrisch ist.

Die zur Bildung tetraedrischer Molekeln führenden Faktoren werden verständlicher, wenn die Struktur in zwei Schritten diskutiert wird. Aus der Zusammenballung von Lithiumatomen zu Tetraedern ist ersichtlich, dass eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen diesen Atomen vorhanden ist, welche zuerst behandelt werden soll. Unter der lokalen Symmetrie C_{3v} spalten die drei p -Zustände jedes Lithiumatoms in zwei Gruppen auf, nämlich in:

p_z (auf der trigonalen Achse liegend und zur gleichen Darstellung A_1 wie die s -Bahnen gehörend),

p_x, p_y (zur zweifach entarteten Darstellung E gehörend).

Aus diesen Zuständen lassen sich entsprechend der T_d -Symmetrie der Gesamtstruktur Einelektronen-Molekülfunktionen konstruieren. Durch Linearkombination der s - und p -Zustände aller Lithiumatome erhält man 16 Molekülzustände der irreduziblen Darstellung von T_d : $2A_1(s; p_z)$, $E(p_x, p_y)$, $T_1(p_x, p_y)$, $3T_2(s; p_z; p_x, p_y)$ *. Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse.

TABELLE 3

TERMSYMBOLIK UND EINELEKTRONEN-ENERGIEN FÜR DIE SICH AUS DEN LITHIUM-ATOMZUSTÄNDEN ERGEBENDEN MOLEKÜLZUSTÄNDE DER SYMMETRIE C_{3v} UND T_d

Atomzustände	Symmetrie		Einelektronen-Energie*
	C_{3v}	T_d	
$2s$	A_1	A_1	3
		T_2	-1
$2p_z$	A_1	A_1	3
		T_2	-1
$(2p_x, 2p_y)$	E	T_1	2/3
		T_2	0
		E	1

* Die Einelektronen-Energie ist in Einheiten des atomaren Resonanzintegrals ausgedrückt, das für jeden Atomfunktionstyp s , p_z bzw. (p_x, p_y) verschieden ist.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Lithiumatomen lässt sich aus der Dissoziationsenergie¹⁶ der Li_2 -Molekel ($D = 1.05$ eV, $d = 2.67$ Å) zu 0.53 eV abschätzen. Das aus der Li-Li-Wechselwirkung resultierende Energieniveau-Diagramm ist auf der rechten Seite von Fig. 3 dargestellt. Dabei ist die $2s$ -Termlage des freien Lithiumatoms durch sein Ionisationspotential festgelegt. Die beiden Zustände niedrigster Energie, A_1 und T_2 , sind Linearkombinationen der s - und p -Atom-bahnen, wobei der s -Anteil überwiegt. Nach Berechnung von Fraga und Ransil¹⁷ ist die Einfachbindung in der Li_2 -Molekel im wesentlichen ein $s^{0.9}p^{0.1}$ -Hybrid.

Andererseits lassen sich die rotationssymmetrischen Elektronenbahnen der Methylgruppen, welche über jeder Tetraederfläche stehen, zu Molekularbahnen der Symmetrie A_1 und T_2 kombinieren. Sie können daher mit den beiden niedrigsten Zuständen des Li_4 -Systems in Wechselwirkung treten. Dabei betragen die Wechselwirkungsenergien (gegeben durch die Nichtdiagonalelemente der Säkulardeterminante) für die A_1 -Bahn 3β und für die T_2 -Bahnen β . Hierbei bedeutet β das Resonanzintegral zwischen der Methyl- und der Lithium-Hybridbahn.

Unter Berücksichtigung der röntgenographisch bestimmten Geometrie der Molekel lässt sich aus den Tabellen von Mulliken *et al.*¹⁸ ein interpolierter Wert $\beta = 0.33$ entnehmen. Er ist mit dem Wert normaler Einfachbindungen vergleichbar. Damit ist eine grobe Abschätzung von β als der halbe Mittelwert der Dissoziationsenergien von Li_2 und Äthan möglich. Man erhält 1.1 eV; der Wert ist wahrscheinlich etwas zu hoch. Mit dieser Wechselwirkung resultiert das im linken Teil der Fig. 3 abgebildete Energiediagramm, wobei sich die Lage des Methylradikals wiederum aus seiner Ionisierungsenergie ergibt. Die insgesamt 8 für die Bindung zur Verfügung stehenden Elektronen lassen sich gerade in den vier stark bindenden Molekularbahnen

* Die zu jedem Molekülzustand beitragenden Atomfunktionen sind durch die eingeklammerten Symbole gekennzeichnet.

unterbringen. Zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand besteht eine Energiedifferenz von etwa 5 eV, was mit dem farblosen Aussehen der Verbindung in Einklang steht. Für den Gewinn an Bindungsenergie des Tetrameren in Bezug auf ein hypothetisches monomeres Methylithium kann man etwa

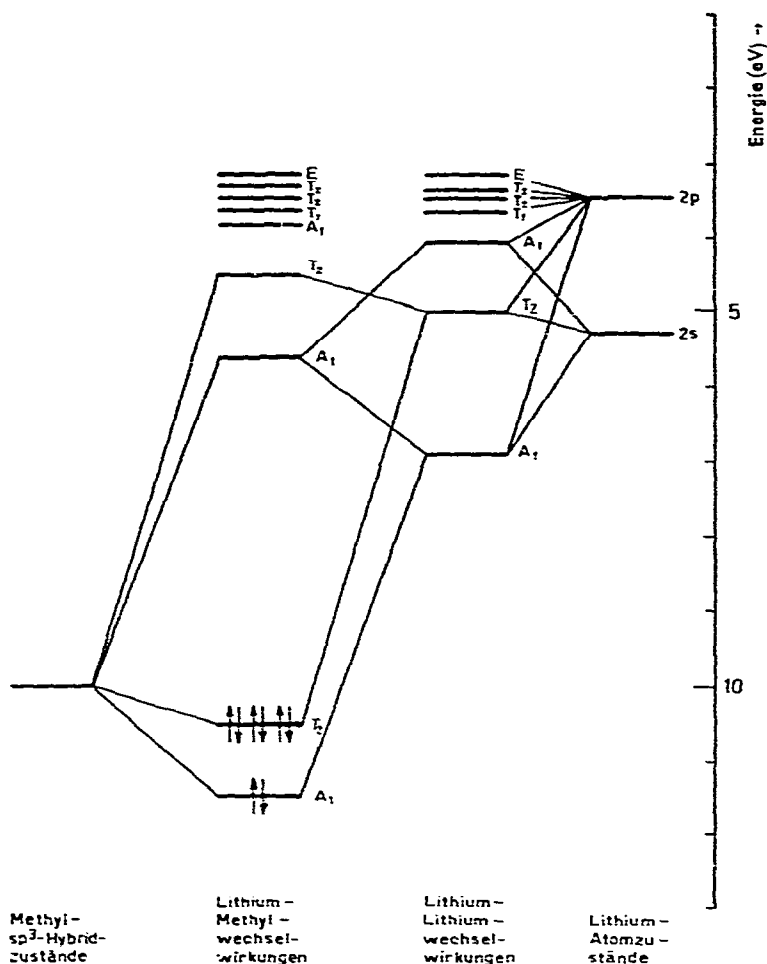


Fig. 3. MO-Termschema des tetrameren Methylithiums.

1.1 eV pro monomere Einheit abschätzen. Der Energiegewinn resultiert aus der starken Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem A_1 -Zustand des Lithium-Tetraeders. Die T_2 -Terme tragen wenig zur Stabilisierung bei.

Schliesslich hat man noch die Möglichkeit von intermolekularen Wechselwirkungen durch Bindung zwischen den Methylgruppen und den Lithium-Atomen benachbarter Tetramerer zu betrachten. Offensichtlich fällt diese Wechselwirkung gleichfalls unter die Symmetrie T_d und gehört der Darstellung $A_1 + T_2$ an. Unter ihren Einfluss wird sich das vorstehend beschriebene System von diskreten Energieniveaus zu einer Serie von Bändern verändern, wobei die Gesamtenergie infolge

erhöhter Elektronenbeweglichkeit wahrscheinlich abnimmt. Gleichzeitig verringert sich auch die Energielücke zwischen der oberen Begrenzung des T_2 -Bandes und der unteren Begrenzung des unbesetzten A_1 -Bandes und zwar um ungefähr den vierfachen Wert der intermolekularen Wechselwirkungsenergie. Da die Verbindung farblos ist, kann der Effekt nicht sehr gross sein. Im Vergleich zu van-der-Waals-Kräften kann er jedoch noch beträchtlich zur intermolekularen Bindung beitragen. Aus Messungen des HCH-Bindungswinkels — soweit dies möglich ist — sollte sich ein Mass für die Beteiligung der intermolekularen Bindung gewinnen lassen.

Im Falle des Methylolithiums kommt durch die intermolekularen Kräfte eine dreidimensionale Vernetzung zustande. Dagegen können sich beim Äthylolithium infolge des abschirmenden Einflusses der grösseren Alkylreste (Schichtstruktur) derartige Kräfte nur nach zwei Richtungen auswirken. Dies führt zu abgeschwächten intermolekularen Wechselwirkungen und erklärt somit die im Vergleich zum Methylolithium erhöhte Löslichkeit und Flüchtigkeit des Äthylolithiums.

DANK

Wir danken herzlich Herrn G. MERKOFER für die Darstellung der Präparate und Fri. J. WISMER für Hilfe bei den numerischen Rechnungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kristallstruktur des Methylolithiums bestimmt. Die kubisch-raumzentrierte Elementarzelle ($a = 7.241 \pm 0.01 \text{ \AA}$; Raumgruppe $I\bar{4}3m$) enthält 8 CH_3Li . Je vier Lithiumatome bilden reguläre Tetraeder mit gleichen Li-Li-Abständen 2.56 \AA ; über der Mitte jeder Tetraederfläche befindet sich eine Methylgruppe, dessen Kohlenstoffatom Vierzentren-Bindungen mit den drei benachbarten (2.28 \AA) Lithiumatomen bildet. Die Elektronenstruktur dieser Tetraeder wird im Rahmen der Theorie der Molekülzustände behandelt. Dabei werden die $2s$ - und $2p$ -Zustände der Lithiumatome berücksichtigt. Es wird gezeigt, dass vier stark bindende Molekülzustände — ein nicht entarteter und drei entartete — existieren, in denen sich die acht zur Verfügung stehenden Elektronen gerade unterbringen lassen. Anschliessend werden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tetraeder-Einheiten und ihr Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften von Methyl- und Äthylolithium diskutiert.

SUMMARY

The crystal structure of methylolithium has been determined. The compound is cubic body-centered ($a = 7.241 \pm 0.01 \text{ \AA}$; space group $I\bar{4}3m$) and contains 8 CH_3Li in the unit cell. The lithium atoms are arranged in groups of four, forming regular tetrahedra with equal Li-Li distances 2.56 \AA ; a methyl group lies above the center of each face of the tetrahedron, forming four-center bonds with three adjacent lithium atoms (C-Li distance 2.28 \AA). The electronic structure of these tetramers is discussed in terms of M.O. theory. Both the $2s$ and $2p$ orbitals of lithium atoms are taken into consideration. It is shown that they can give rise to four strongly bonding M.O.'s, one non-degenerate and three degenerate orbitals, which can just accommodate the eight available electrons. Intermolecular interactions between the tetrahedra are also discussed and related to the physical properties of methyl- and ethyllithium.

LITERATUR

- 1 G. E. COATES, *Organometallic Compounds*, Methuen, London 1960, pp. 4–21 und dort zit. Lit.
- 2 R. E. RUNDLE, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 45 und dort zit. Lit.
- 3 T. L. BROWN, D. W. DICKERHOOF UND D. A. BAFUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1371;
R. WEST UND W. H. GLAZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3580; M. WEINER, G. VOGEL UND
R. WEST, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 654.
- 4 J. BERKOWITZ, D. A. BAFUS UND T. L. BROWN, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1380.
- 5 H. DIETRICH, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 681.
- 6 G. WITTIG, F. J. MEYER UND G. LANGE, *Ann. Chem.*, 571 (1951) 186.
- 7 K. ZIEGLER, K. NAGEL UND M. PATHEIGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 289 (1955) 345.
- 8 T. L. BROWN UND M. T. ROGERS, *Acta Cryst.*, 10 (1957) 465.
- 9 T. L. BROWN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1859.
- 10 W. SCHLENK UND J. HOLTZ, *Ber.*, 50 (1917) 262.
- 11 E. WEISS UND W. BÜCHNER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 12 H. W. SWANSON UND E. TATGE, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 46 (1951) 318.
- 13 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1959.
- 14 (a) I. A. HOERNI UND J. A. IBERS, *Acta Cryst.*, 7 (1954) 744;
(b) J. BERGHUIS, I. JBERTHA, M. H. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. GILLAVRY
UND A. L. VEENENDAAL, *Acta Cryst.*, 8 (1955) 478;
(c) *International Tables for X-ray Crystallography*, III, 202.
- 15 A. J. C. WILSON, *Nature*, 150 (1942) 152.
- 16 F. W. LOOMIS UND R. E. NUSSBAUM, *Phys. Rev.*, 38 (1931) 1447, zit. bei G. HERZBERG, *Mole-
cular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, 1950.
- 17 S. FRAGA UND B. RANSIL, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1127.
- 18 R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF UND H. ORLOFF, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 1248.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 197–205