

## ÜBER METALL-ALKYL-VERBINDUNGEN XII\*. VERFEINERUNG DER KRISTALLSTRUKTUR DES METHYL- LITHIUMS

E. WEISS UND G. HENCKEN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, Hamburg 13 (Deutschland)*  
(Eingegangen den 9. Oktober 1969)

### SUMMARY

The crystal structure of methyllithium has been refined from X-ray powder data. The cubic unit cell ( $a = 7.24 \text{ \AA}$ , space group  $I\bar{4}3m$ ) contains two tetrameric units of  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  with the following refined bond distances: Li-Li:  $2.6_8 \text{ \AA}$ ; C-Li:  $2.3_1 \text{ \AA}$  (within each tetramer) and C-Li:  $2.3_6 \text{ \AA}$  (between two tetramers). In addition to former results the H atoms could be located.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aus Pulverdaten wurde die Kristallstruktur des Methyllithiums verfeinert. Die kubische Elementarzelle ( $a = 7.24 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ ) enthält zwei tetramere Struktureinheiten,  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ , mit folgenden verfeinerten Bindungsabständen Li-Li:  $2.6_8 \text{ \AA}$ ; C-Li:  $2.3_1 \text{ \AA}$  (innerhalb einer tetrameren Einheit) und C-Li:  $2.3_6 \text{ \AA}$  (zwischen zwei Tetrameren). Zusätzlich zu den früheren Ergebnissen konnten die Lagen der H-Atome ermittelt werden.

---

Eine früher durchgeführte röntgenographische Untersuchung des Methyllithiums<sup>1</sup> ergab folgende Struktur: Methyllithium kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ . Die Elementarzelle ( $a = 7.24_1 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) enthält zwei tetramere Struktureinheiten  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  der Symmetrie  $T_d$ . Jede dieser Einheiten besteht aus einem inneren Li-Tetraeder. Die vier Methylgruppen liegen mit ihren C-Atomen zentrisch über den Li-Tetraederflächen.

Im Hinblick auf die besondere Bedeutung dieser einfachsten metallorganischen Verbindung mit Mehrzentrenbindungen erschien eine weitere Strukturverfeinerung von Interesse, zumal die bisherigen Daten noch keine Lokalisierung der H-Atome gestatteten.

Zwar erfolgte auch die erneute Untersuchung an Kristallpulvern, da die Löslichkeitsverhältnisse die Züchtung geeigneter Einkristalle nicht ermöglichen. Es wurden jedoch besondere Anstrengungen unternommen, um möglichst genaue Reflexintensitäten zur Atomlagenbestimmung zu erhalten. Dies gelang in erster Linie

\* Für XI. Mitteilung siehe Ref. 5.

durch folgende Verbesserungen gegenüber den früheren Untersuchungen:

(1). Die röntgenographischen Messungen erfolgten an völlig LiCl-freiem Methyllithium. Dieses wurde durch Umsetzung von Dimethylquecksilber mit Lithium in Diäthyläther hergestellt und aus der filtrierten, farblosen Reaktionslösung durch vorsichtiges Eindampfen bei verm. Druck isoliert. Durch 24-stündiges Trocknen bei  $100^\circ/10^{-3}$  mm und anschliessendes 48-stündiges Tempern bei  $180^\circ/10^{-3}$  mm konnte die Kristallinität so weit erhöht werden, dass 29 Reflexe gegenüber früher 18 vermessen werden konnten (Cu- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ).

(2). Das für diese Untersuchung verwendete Zählrohrgoniometer erlaubte zusätzlich eine genaue Vermessung der bei kleinen Glanzwinkeln liegenden Reflexintensitäten.

(3). Die gemessenen Intensitäten wurden korrigiert im Hinblick auf die Schwächung der Strahlungsintensität beim Durchtritt der zum Probenabschluss verwendeten Kunststoff-folie sowie die infolge des geringen Massenabsorptionskoeffizienten nicht vernachlässigbare Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat.

Mit diesen Daten wurden zunächst Verfeinerungsrechnungen nach der Methode von Bhuiya und Stanley<sup>2</sup> für die Li- und C-Lagen (Schwerpunkte der  $\text{CH}_3$ -Gruppen) durchgeführt. Sie bestätigten das bisherige Strukturmodell bei kleinen Veränderungen der Li-Lagen.

Unter Verwendung der sich hieraus ergebenden Phasenwinkel wurde dann eine dreidimensionale Fourier-Synthese berechnet, wobei im Falle von überlappenden Reflexintensitäten eine Aufteilung entsprechend dem Ergebnis der vorausgegangenen Intensitätsberechnungen vorgenommen wurde. Diese Fourier-Synthese ermöglichte eine erste Lokalisierung der H-Atome. Deren Lagen wurden zusammen mit den Li- und C-Lagen weiter nach Bhuiya und Stanley verfeinert, bis die in Tabelle 1 angegebene Übereinstimmung erzielt war (Zuverlässigkeitsindex  $R = \sum |I_{\text{ber}} - I_{\text{beob}}| / \sum I_{\text{beob}} = 0.089$ , durchschnittlicher isotroper Temperaturfaktor  $B = 4.5 \text{ \AA}^2$ )\*.

Die resultierenden Atomlagen sind folgende:

8-zählige Li- und C-Lagen:  $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x$ ; wobei  $x_{\text{Li}} = 0.131$  und  $x_{\text{C}} = 0.320$

24-zählige H-Lagen:  $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + x, x, z; z, x, x; x, z, x; \bar{x}, x, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{x}; \bar{x}, z, \bar{x}; x, \bar{x}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, z; \bar{z}, \bar{x}, x; \bar{x}, \bar{z}, x$ ; wobei  $x_{\text{H}} = 0.351$  und  $z_{\text{H}} = 0.192$ .

Diesen Lagen entsprechen die in Tabelle 2 aufgeführten Atomabstände sowie die in Fig. 1 gezeigte Elektronendichteverteilung einer abschliessenden Fourier-Synthese.

Aus der Fourier-Synthese (Fig. 1) sind die H-Atome gut erkennbar. Sie schliessen mit den C-Atomen annähernd tetraedrische Valenzwinkel (gef.  $111 \pm 8^\circ$ ) ein (C-H-Abstand gef.  $0.9_6 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind so orientiert, dass sie mit den drei benachbarten Li-Atomen "auf Lücke" stehen (vgl. Fig. 2).

Eine Festlegung von Atomradien aus Atomabständen und damit eine Entscheidung zwischen kovalenter und ionischer Bindung kann aus den verfügbaren Daten nicht erfolgen. Insofern sind die in Fig. 2 gezeichneten Li-Radien willkürlich gewählt. Sie sind etwas grösser als der Li-Ionenradius ( $0.65 \text{ \AA}$ ) dargestellt, in Übereinstimmung mit aus KMR-Untersuchungen gewonnenen Ergebnissen, nach denen

\* Alle Rechnungen erfolgten auf der Telefunken TR4-Rechenanlage der Universität Hamburg.

TABELLE 1

NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES METHYLLITHIUMS

<i>hkl</i>	$d_{ber}(\text{Å})$	$d_{bcob}(\text{Å})$	$I_{ber}$	$I_{bcob}$	
011	5.1166	5.14	100.0	98	
002	3.6180	3.63	94.4	106	
112	2.9541	2.960	70.5	80	
022	2.5583	2.561	14.5	14.3	
013	2.2882	2.291	31.1	31.1	
222	2.0889	2.091	2.7	2.6	
123	1.9339	1.9350	18.9	18.7	
004	1.8090	1.8124	4.7	4.2	
114	1.7055	1.7064	10.5	22.2	21.6
033	1.7055	1.7064	11.7		
024	1.6180	1.6191	0.7		0.3
233	1.5427	1.5427	4.0		3.6
224	1.4770	1.4780	0.9		1.5
015	1.4191	1.4202	0.0	2.1	2.1
134	1.4191	1.4202	2.1		
125	1.3211	1.3195	0.3		0.4
044	1.2792	1.2787	0.6		0.6
035	1.2410	1.2412	0.4	0.9	1.0
334	1.2410	1.2412	0.5		
006	1.2060	1.2070	0.6	1.4	1.8
244	1.2060	1.2070	0.8		
116	1.1738	1.1738	0.7	2.0	2.5
235	1.1738	1.1738	1.3		
026	1.1441	1.1468	0.5		0.5
145	1.1165	1.1165	0.6		1.3
226	1.0909	1.0912	0.9		1.8
136	1.0669	1.0671	0.4		0.5
444	1.0444	1.0437	0.3		0.8
017	1.0233		0.1		
055	1.0233		0.2		
345	1.0233		0.1		
046	1.0035		0.1		
127	0.9847	0.9838	0.9	1.5	3.3
225	0.9847	0.9838	0.1		
336	0.9847	0.9838	0.5		
246	0.9670	0.9661	0.2		0.1
037	0.9501		0.0		
156	0.9190		0.3		
237	0.9190		0.0		
008	0.9045	0.9024	0.0		0.2
118	0.8907		0.0		
147	0.8907		0.6		
455	0.8907		0.0		
028	0.8775	0.8762	0.1	0.2	0.4
446	0.8775	0.8762	0.1		
356	0.8649	0.8628	0.3		0.9
066	0.8528		0.1		
228	0.8528		0.0		
138	0.8412		0.0		
057	0.8412		0.0		
347	0.8412		0.1		
266	0.8300	0.8297	0.1		1.0

TABELLE 2

KÜRZESTE ATOMABSTÄNDE (Å) IN  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ <sup>a</sup>

Atome	Diese Arbeit	Frühere Werte <sup>1</sup>
Li-Li	$2.6_8 \pm 0.0_5$	$2.5_6 \pm 0.1_2$
Li-CH <sub>3</sub>	$2.3_1 \pm 0.0_5$	$2.2_8 \pm 0.0_6$
Li(1)-CH <sub>3</sub> (2)	$2.3_6 \pm 0.0_5$	$2.5_2 \pm 0.1_2$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	$3.6_8 \pm 0.0_5$	$3.6_9 \pm 0.1_0$
CH <sub>3</sub> (1)-CH <sub>3</sub> (2)	$3.8_9 \pm 0.0_5$	$3.8_9 \pm 0.0_4$
C-H	$0.9_6 \pm 0.0_5$	—

<sup>a</sup> Die durch Indizes 1, 2 bezeichneten Atome gehören zu verschiedenen, benachbarten Tetramereinheiten; Angaben ohne Index beziehen sich auf zum gleichen Tetrameren gehörige Atome.

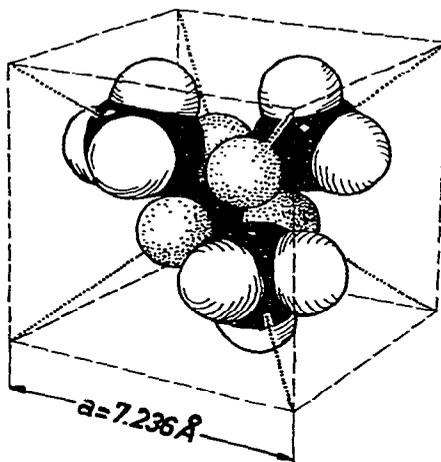
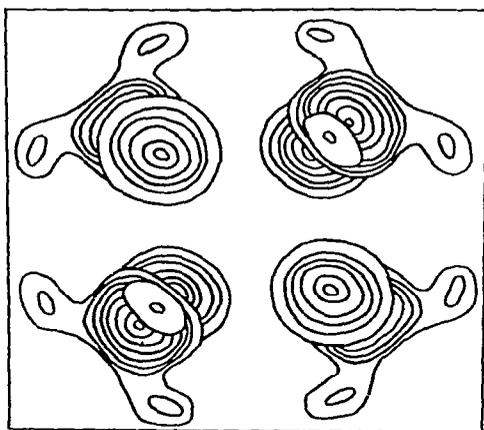


Fig. 1. Elektronendichteverteilung für  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  aus Fourier-Synthese; Schnitte parallel (001) durch Atome einer tetrameren Einheit.

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

kovalente Bindungsanteile zwischen C und <sup>3</sup>Li, nicht aber zwischen Li und <sup>4</sup>Li bestehen.

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Gewährung von Forschungsmitteln.

#### LITERATUR

- 1 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 2 A. K. BHUIYA UND E. STANLEY, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 981.
- 3 L. C. MCKEEVER, R. WAACK, M. A. DORAN UND E. B. BAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3244.
- 4 T. L. BROWN, L. M. SEITZ UND B. Y. KIMURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3245.
- 5 E. WEISS UND G. SAUERMAN, *Chem. Ber.*, im Druck.