

ÜBER METALL-ALKYL-VERBINDUNGEN X*. DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUR DES ÄTHYLNATRIUMS

E. WEISS UND G. SAUERMAN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, Hamburg 13 (Deutschland)
(Eingegangen den 25. August 1969)

SUMMARY

Ethylsodium has been prepared from sodium and diethylmercury and, using a new method, from sodium tert-butoxide and ethyllithium. The crystal structure of rhombohedral ethylsodium has been determined from X-ray powder data (space group $R\bar{3}m$; unit cell constants using hexagonal axes: $a=4.53 \text{ \AA}$, $c=28.24 \text{ \AA}$; $Z=6$). Rhombohedral ethylsodium is built up by double-layers. The outer portions of each layer contain ethyl groups, arranged perpendicular to the plane. The CH_2 groups are oriented towards the inner part of the layer and are surrounded by Na ions in a trigonal-pyramidal array (co-ordination 1+3; Na-C distances 2.6₈ and 2.6₃ Å, respectively). Under different conditions the reaction of sodium tert-butoxide and ethylsodium yields a cubic modification ($a=28.00_3 \text{ \AA}$) of unknown structure.

ZUSAMMENFASSUNG

Äthylnatrium wurde aus Natrium und Diäthylquecksilber sowie nach einem neuen Verfahren aus Natrium-tert-butylat und Äthyllithium hergestellt. Aus Pulverdaten konnte die Kristallstruktur des rhomboedrischen Äthylnatriums bestimmt werden (Raumgruppe $R\bar{3}m$; Zellkonstanten bei hexagonaler Aufstellung: $a=4.53 \text{ \AA}$, $c=28.24 \text{ \AA}$; $Z=6$). Rhomboedrisches Äthylnatrium baut sich aus Doppelschichten auf. Die Doppelschichten enthalten in ihren Aussenseiten Äthylgruppen senkrecht zur Schichtebene, mit ihren CH_2 -Gruppen zum Schichtinneren orientiert. Die hier eingelagerten Na-Ionen umgeben die Methylengruppen trigonal-pyramidal (Koordinationszahl 1+3); Na-C-Abstände 2.6₈ bzw. 2.6₃ Å). Unter anderen Reaktionsbedingungen entsteht eine kubische Modifikation ($a=28.00_3 \text{ \AA}$) mit noch unbekannter Struktur.

EINLEITUNG

Die an einfachen Alkaliäthylen durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen beschränken sich bisher auf lithium- und kaliumorganische Verbindungen und ergeben folgendes Bild: Methyllithium² und Äthyllithium³ bilden tetramere Assoziate, $(\text{RLi})_4$, wobei im Falle des Äthyllithiums durch zweidimensionale Verknüpfung dieser

* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Struktureinheiten eine Schichtstruktur resultiert. Dagegen kristallisiert Methylkalium mit seinen stärker polaren Metall-Kohlenstoff-Bindungen im Gitter des NiAs-Typs, d.h. es liegen *isolierte* Methylgruppen (Carbanionen) vor, die jeweils von sechs Kaliumionen in einer trigonal-prismatischen Anordnung umgeben sind⁴.

Es schien von Interesse, auch Natriumorganyle in den Kreis dieser Strukturuntersuchungen einzubeziehen. Auf Grund der Elektronegativitäten und Ionisierungspotentiale (Li: 5.363 V; Na: 5.12 V; K: 4.318 V) sollten die Polaritätsverhältnisse der Natrium-Kohlenstoff-Bindung ähnlicher denjenigen der Lithiumorganyle sein. Dies sollte auch in den Strukturen zum Ausdruck kommen. Tatsächlich bildet kristallines Methylnatrium tetramere Aggregate wie die Lithiumalkyle; über diese Ergebnisse soll demnächst berichtet werden⁵.

Die Natriumalkyle nehmen aber bereits eine Zwischenstellung ein, wobei noch zusätzliche Faktoren, besonders sterische (Grösse der Alkylgruppen) dafür entscheidend werden, ob noch Strukturen mit oligomeren Assoziaten auftreten, oder ob eine Auflösung dieser Assoziate erfolgt. Dieser Fall ist beim Äthylnatrium bereits realisiert.

DARSTELLUNG VON ÄTHYLNATRIUM

(1). Darstellung aus Natrium und Diäthylquecksilber

Äthylnatrium wurde nach Schlenk und Holtz⁶ entsprechend der Reaktionsgleichung (1) dargestellt.

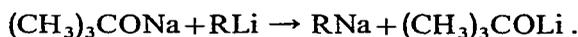


Hierzu wurde Natrium als Band in eine Lösung von Diäthylquecksilber⁷ in absol. n-Hexan eingepresst. Die Reaktion vollzog sich in abgeschmolzenen Ampullen bei Raumtemperatur und war nach 1–2 Tagen beendet. Das auf der Oberfläche des Natriummetalls abgeschiedene pulverförmige Natriumalkyl war in der Regel von Natriumamalgam-Tröpfchen durchsetzt, von denen es unter Kühlung (*ca.* -60°) durch Schütteln und Abdekantieren möglichst befreit und anschliessend im Vakuum getrocknet wurde.

Für die vorgesehenen röntgenographischen Untersuchungen musste auf die Darstellung möglichst reiner Präparate besonderer Wert gelegt werden, da bereits geringe Amalgamverunreinigungen störende Fremmlinien in den Beugungsdiagrammen verursachen. Nur wenige Präparate aus einer umfangreichen Versuchsreihe genügten diesen Anforderungen. Sie waren nach dem Trocknen hellgrau bis fast farblos, äusserst pyrophor und nahezu fremdlinienfrei.

(2). Darstellung aus Äthyllithium und Natrium-tert-butylat

Im Rahmen dieser Untersuchungen fanden wir ein zur Reindarstellung von Äthylnatrium wesentlich besser geeignetes Verfahren. Nach Lochmann *et al.*⁸ können Na-Alkyle mit grösseren Resten (ab n-Butyl) durch Umsetzung von Na-tert-butylat mit den entsprechenden Li-alkylen in Heptan erhalten werden:



Mit folgenden Modifikationen eignet sich diese Methode auch zur Darstellung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$, CH_3Na ⁵ und sogar von CH_3K ⁴. Eine auf *ca.* -40° gekühlte Lösung

von C_2H_5Li (900 mg, 25 mMol) in abs. n-Pentan (60 ml) wird im Verlaufe von 30 Min unter Rühren mit $(CH_3)_3CONa^9$ (2140 mg; 22.3 mMol; gereinigt durch Vakuumsublimation) in Äther (100 ml) versetzt. Die vorgelegte Lösung trübt sich anfangs, wird aber dann wieder klar. Zur Vermeidung einer grösseren Ätherkonzentration fügt man innerhalb dieser 30 Min aus einem zweiten Tropftrichter weiteres n-Pentan (ca. 5 Portionen à 30 ml) hinzu. Anschliessend engt man bei 0° unter vermindertem Druck bis auf etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens ein und filtriert bei ca. -35° vom ausgefallenen Produkt ab (G3-Fritte mit Kühlmantel), wäscht mit etwas Pentan und trocknet bei 20° i. V. Um die Ätherspaltung durch Äthylatrium (Bildung von Natriumäthylat) zu vermeiden, muss rasch gearbeitet werden. Alle Operationen sind bei peinlichem Luftausschluss auszuführen. Zur Beschleunigung der Filtration empfiehlt es sich, möglichst nicht abzusaugen, sondern den Niederschlag unter einem geringen Überdruck des Inertgases abzapfen. Das so erhaltliche Äthylatrium ist sehr feinteilig, äusserst pyrophor und völlig farblos. (Gef.: C, 43.4; H, 9.51; Na, 42.8. C_2H_5Na ber.: C, 46.15; H, 9.69; Na, 44.16%.)

Es ist röntgenographisch identisch mit dem aus Na und $(C_2H_5)_2Hg$ erhaltlichen, enthält jedoch etwas Lithium (Atomverhältnis Li/Na ca. 1/10).

Ein nach seinem Röntgendiagramm hiervon verschiedenes Produkt, sehr wahrscheinlich eine weitere, kubische Modifikation des Äthylatriums, entsteht vorwiegend bei folgender Arbeitsweise. Eine Lösung von $(CH_3)_3CONa$ (1770 mg, 18.5 mMol) in Äther (50 ml) wird bei -20° unter Rühren innerhalb einer Minute mit einer Lösung von C_2H_5Li (720 mg, 20 mMol) in n-Pentan (300 ml) und n-Hexan (100 ml) versetzt. Die Lösung wird, wie oben, eingengt und aufgearbeitet. (Gef.: C, 46.33; H, 9.5; Na, 45.6%.)

Die in der Folge beschriebenen Strukturuntersuchungen beziehen sich auf das nach den beiden erstgenannten Verfahren erhaltliche Äthylatrium.

STRUKTURBESTIMMUNG

Die feinkristallinen Präparate werden unter Verwendung besonderer Präparatchalter¹⁰ für luftempfindliche Substanzen mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers vermessen. Mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) waren Beugungsmaxima bis $2\theta = 57^\circ$ zu beobachten, die rhomboedrisch indiziert werden konnten ($a = 9.770 \text{ \AA}$, $\alpha = 26.81^\circ$). Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle sind $a = 4.53 \pm 0.01$ und $c = 28.24 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $c/a = 6.234$; $V = 501.9 \text{ \AA}^3$. Mit 6 Formeleinheiten in der hexagonalen Zelle ergibt sich die röntgenographische Dichte zu 1.032 g/cm^3 .

Unter Berücksichtigung, dass nur Reflexe mit $-h+k+l=3n$ auftreten, waren 22 Reflexe von 26 möglichen zu beobachten (vgl. Tabelle 1).

Für die Strukturableitung wurden die CH_2 - und CH_3 -Gruppen als punktförmige Streuzentren betrachtet. Unter dieser vereinfachenden Annahme kann in der Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ eine Struktur abgeleitet werden, wobei die Na-Atome, CH_2 - und CH_3 -Gruppen die 6-zähligen Lagen (c)¹¹ der Punktsymmetrie $3m$ besetzen:

$$(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) + (0,0,z; 0,0,\bar{z})$$

Ausgehend von plausiblen z-Koordinaten für die drei Teilchensorten erfolgte deren

TABELLE 1

NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES RHOMBOEDRISCHEN ÄTHYLNATRIUMS

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
0	0	3	9.4133	9.51	211.2	211
0	0	6	4.7067	4.710	33.5	26
1	0	1	3.8715	3.884	63.1	66
0	1	2	3.7667	3.788	136.3	137
1	0	4	3.4194		1.0	
0	1	5	3.2139	3.239	31.5	24
0	0	9	3.1378	3.136	9.2	13
1	0	7	2.8071	2.8087	17.9	7
0	1	8	2.6197	2.6190	42.8	54
0	0	12	2.3533	2.3552	12.2	30
1	0	10	2.2890		0.4	
1	1	0	2.2565	2.2635	55.8	49
1	1	3	2.1943	2.1980	14.3	13
0	1	11	2.1458	2.1445	3.9	6
1	1	6	2.0347	2.0383	3.8	3
0	2	1	1.9495	1.9535	3.7	6
2	0	2	1.9357	1.9440	3.9	1
1	0	13	1.8987	1.9065	4.9	1
0	2	4	1.8834	1.8864	2.3	4
0	0	15	1.8827			
2	0	5	1.8468	1.8554	2.4	1
1	1	9	1.8320	1.8321	5.1	6
0	1	14	1.7925	1.7874	0.9	1
0	2	7	1.7587		1.6	
2	0	8	1.7097	1.7074	4.1	3
1	1	12	1.6287	1.6288	8.0	9

Verfeinerung nach der Methode von Bhuiya und Stanley¹² mit einem von Visser* geschriebenen Rechenprogramm. Dieses Programm verfeinert Atomkoordinaten aus Pulverdaten in mehreren Zyklen bis $R' = \Sigma(|I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|^2) / \Sigma I_{\text{beob.}}^2$ ein Minimum erreicht. Dabei werden die benötigten Atomformfaktoren nach der Formel $f = A \cdot \exp(-a \cdot x^2) + B \cdot \exp(-b \cdot x^2) + C$ (wobei $x = \sin \theta$) mit den für C und Na⁺ tabellierten¹³ Konstanten A , B , C , a , b berechnet. Für die C-Streukurve wurde $B = 5$ gesetzt, wodurch eine Berücksichtigung der H-Atome der CH₂- und CH₃-Gruppen erreicht wird¹⁴.

Die Verfeinerungsrechnungen kamen mit den Koordinaten

$$z_{\text{Na}} = 0.1242, z_{\text{CH}_2} = 0.2193, z_{\text{CH}_3} = 0.2739$$

bei einem Zuverlässigkeitsindex $R = 100 \Sigma(|I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|) / \Sigma I_{\text{beob.}} = 13.7$ zum Abschluss. Gleichzeitig ergab sich als Koeffizient eines durchschnittlichen isotropen Temperaturfaktors $B = 7.7 \text{ \AA}^2$, was auf beträchtliche thermische Schwingungen der Atome schließen lässt. Die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten (vgl. Tabelle 1) kann dem Problem entsprechend als gut betrachtet werden.

Es wurde ferner aus einer Fourier-Synthese die Elektronendichteverteilung im Schnitt (110) berechnet (vgl. Fig. 1). Die Koordinaten der Na- und C-Maxima ergaben

* Wir danken Herrn Dr. J. W. Visser, Delft, für die Überlassung dieses Programms. Die Rechnungen erfolgten auf der Telefunken TR 4-Rechenanlage der Universität Hamburg.

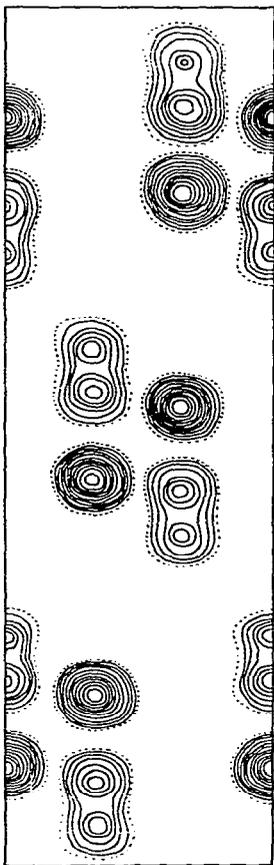


Fig. 1. Fourier-Synthese von Äthylnatrium, Schnitt (110)-Fläche.

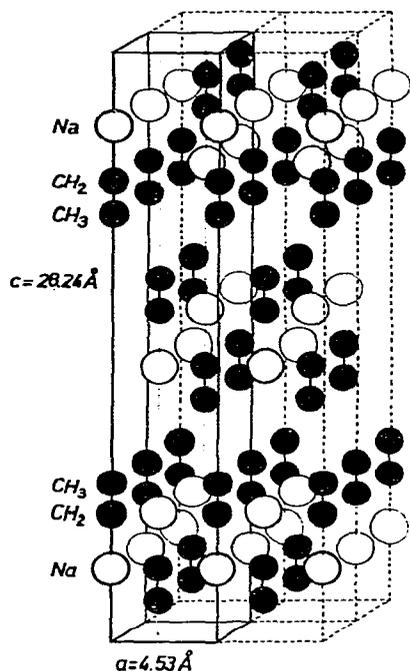
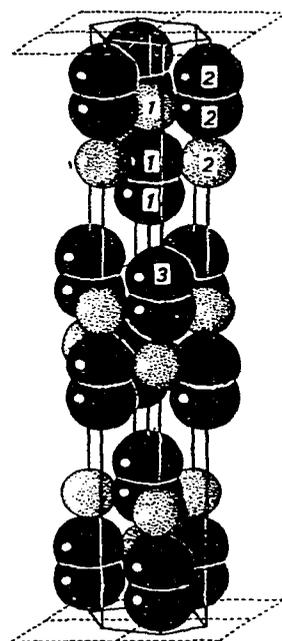
sich in guter Übereinstimmung mit obigen Atomkoordinaten; die Wasserstoffatome sind nicht zu erkennen.

BESCHREIBUNG DER STRUKTUR DES RHOMBOEDRISCHEN ÄTHYLNATRIUMS

Die Struktur des Äthylnatriums ist in den Fig. 2 und 3 unter Fortlassung der nicht lokalisierten H-Atome dargestellt. Die Radien der Na-Ionen und C-Atome sind dabei willkürlich gewählt.

Aus Fig. 2 ist der schichtartige Aufbau deutlich zu erkennen. Senkrecht zur *c*-Achse liegen in der Elementarzelle drei Doppelschichten, die jeweils um $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ gegeneinander versetzt sind (Schichtenfolge ABC...). In jeder Doppelschicht sind in den äusseren Bereichen Äthylgruppen so angeordnet, dass die Doppelschicht auf ihren Aussenseiten durch deren Methylgruppen abgeschlossen wird. Die Na-Ionen sind im Schichtinneren gleichmässig auf zwei Ebenen verteilt. Hinsichtlich dieser allgemeinen Anordnung besteht eine Ähnlichkeit zu den Strukturen von Alkaliacetyli-¹⁵den und -alkoholaten¹⁶.

Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt;

Fig. 2. Schichtengitter des rhomboedr. C_2H_5Na .Fig. 3. Kalottenmodell des C_2H_5Na .

die Fehlergrenzen sind bei diesen aus Pulverdaten abgeleiteten Werten natürlich ziemlich gross.

Der CH_3-CH_2 -Abstand der Äthylgruppen beträgt 1.54 \AA in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem für eine CC -Einfachbindung zu erwartenden Wert.

Von besonderem Interesse sind die $Na-C$ -Abstände, da hierfür nur wenige Vergleichswerte aus der Literatur¹⁵ bekannt sind. Innerhalb jeder Doppelschicht liegen die Na -Ionen einerseits in Verlängerung einer Äthylgruppe [$Na(1)-CH_2(1)$: 2.6_8 \AA] und sind gleichzeitig von drei CH_2 -Gruppen benachbarter, antiparalleler Äthylgruppen umgeben [$Na(1)-CH_2(2)$: 2.6_3 \AA]. Auch jede CH_2 -Gruppe ist trigonal-prismatisch von $1 + 3$ Natriumionen koordiniert. Das in Fig. 2 dargestellte Kalottenmodell zeigt anschaulich die Nachbarschaftsverhältnisse.

Zum Vergleich sei angeführt, dass in $HC\equiv CNa$ ¹⁵ die endständigen C -Atome der Hydrogenacetylid-Gruppe tetragonal-prismatisch von $1 + 4$ Natriumionen umgeben sind mit stärker differierenden $Na-C$ -Abständen (2.4_9 und 2.7_1 \AA).

Es wurde bereits erwähnt, dass in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ sowohl die CH_3 - als auch die CH_2 -Gruppen Lagen der Punktsymmetrie $3m$ besetzen. Für letztere wird diese Symmetrie nur dann erreicht, wenn unter statistischer Besetzung von $\frac{2}{3}$ der mög-

TABELLE 2

INTERATOMARE ABSTÄNDE IM RHOMBOEDRISCHEN ÄTHYLNATRIUM
Bezüglich der verwendeten Indizes vgl. Fig. 3.

$Na(1)-Na(2)$	$3.5_2 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$CH_2(1)-CH_3(1)$	$1.5_4 \pm 0.1_5 \text{ \AA}$
$Na(1)-CH_2(1)$	$2.6_8 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$CH_2(1)-CH_2(2)$	$3.9_5 \pm 0.1_5 \text{ \AA}$
$Na(1)-CH_2(2)$	$2.6_3 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$CH_3(1)-CH_3(3)$	$4.2_5 \pm 0.2 \text{ \AA}$

lichen H-Lagen entweder die CH_2 -Gruppen beliebige Orientierung einnehmen oder im Gitter "rotieren". Röntgenographisch kann keine Entscheidung getroffen werden.

ZUR EXISTENZ EINES KUBISCHEN ÄTHYLNATRIUMS

Im experimentellen Teil wurde gezeigt, dass aus Na-tert-butylat und Äthyl-lithium bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ein weiteres Produkt entsteht. Es liefert ein sehr linienreiches Pulverdiagramm, welches kubisch indiziert werden konnte mit $a = 28.00_3 \text{ \AA}$.

Nach den Auslöschungen, wonach nur Reflexe (Ok_l) mit $k+l=2n$ und (hhl) mit $l=2n$ auftreten, kann vorläufig die Raumgruppe $Pn3n$ angegeben werden. Unter Annahme einer ähnlichen Dichte wie der des rhomboedrigen Äthyl-natriums enthält die kubische Elementarzelle etwa 250 Formeleinheiten. Unter diesen Umständen wurde vorerst von einer Strukturbestimmung abgesehen. Es erscheint möglich, dass in dieser Modifikation tetramere Assoziate vorliegen, wie sie beim $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ und $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ festgestellt wurden.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (G. S.).

LITERATUR

- 1 R. WOLFRUM, G. SAUERMAN UND E. WEISS, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 27.
- 2 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 3 H. DIETRICH, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 681.
- 4 E. WEISS UND G. SAUERMAN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 123.
- 5 G. SAUERMAN UND E. WEISS, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 W. SCHLENK UND J. HOLTZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 50 (1917) 262.
- 7 C. S. MARVEL UND V. L. GOULD, *J. Amer. chem. Soc.*, 44 (1922) 153.
- 8 L. LOCHMANN, J. POSPIŠIL UND D. LÍM, *Tetrahedron Letters* (1966) 257.
- 9 HOUBEN-WEYL: *Methoden der organ. Chemie*, 6/2 (1963) 9; Verlag G. Thieme, Stuttgart.
- 10 E. WEISS UND W. BÜCHNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 330 (1964) 251.
- 11 *Intern. Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1966.
- 12 A. K. BHUIYA UND E. STANLEY, *Acta Cryst.*, 16 (1953) 981.
- 13 F. H. MOORE, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 1169.
- 14 E. WEISS, H. ALSDORF, H. KÜHR UND H.-F. GRÜTZMACHER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3777.
- 15 E. WEISS UND H. PLASS, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2947.
- 16 E. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 332 (1964) 197; E. WEISS UND H. ALSDORF, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

J. Organometal. Chem., 21 (1970) 1-7