

## ÜBER METALL-ALKYL-VERBINDUNGEN VIII\*. DIE KRISTALLSTRUKTUR DES LITHIUM-TETRAMETHYL- BERYLLATS

E. WEISS UND R. WOLFRUM

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, Hamburg 13 (Deutschland)*  
(Eingegangen den 28. November 1967)

### SUMMARY

Lithium tetramethylberyllate has been prepared for the first time and its crystal structure determined from X-ray powder diagrams. A body-centered tetragonal unit cell ( $a = 5.18_3 \pm 0.015$ ,  $c = 11.80_0 \pm 0.03$  Å) containing  $2 \text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$  was found with a distorted tetrahedral arrangement of four methyl groups around each Be atom (Be-C distance  $1.8_4$  Å). As in the case of  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$  two structures with space group  $I\bar{4}$  resp.  $I\bar{4}2m$  have to be considered, differing in the positions of two of the four Li atoms. From intensity calculations and steric reasons the structure in the space group  $I\bar{4}$  is more probable.

### ZUSAMMENFASSUNG

Lithium-tetramethylberyllat  $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$  wurde erstmals dargestellt und seine Kristallstruktur röntgenographisch aus Pulveraufnahmen bestimmt. Die tetragonal innenzentrierte Elementarzelle ( $a = 5.18_3 \pm 0.015$  Å,  $c = 11.80_0 \pm 0.03$  Å) enthält  $2 \text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ . Die Be-Atome sind verzerrt tetraedrisch von Methylgruppen umgeben (Be-C-Abstand  $1.8_4$  Å). Für die Anordnung der Li-Atome im Gitter kommen wie bei der entsprechenden Zn-Verbindung zwei Strukturen in den Raumgruppen  $I\bar{4}$  bzw.  $I\bar{4}2m$  in Betracht, die für zwei der vier Li-Atome unterschiedliche Lagen aufweisen. Nach den ausgeführten Intensitätsberechnungen sowie aus sterischen Gründen ist die erstere Struktur (Raumgruppe  $I\bar{4}$ ) wahrscheinlicher.

### Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die aus Pulverdaten abgeleitete Kristallstruktur des Lithium-tetramethylzinkats<sup>1</sup>,  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$ . Die Verbindung kristallisiert tetragonal-innenzentriert und enthält isolierte  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$ -Gruppen, deren Zn- und C-Atome geringfügig verzerrte Tetraeder bilden. Dagegen erlaubten die experimentellen Daten keine eindeutige Lokalisierung von 2 der insgesamt 4 Li-Atomen in der Elementarzelle, da die Li-Atome im Vergleich zu Zn und C nur geringe Streubei-

\* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 12.

träge liefern. Von den beiden möglichen Strukturen (Raumgruppe  $I\bar{4}$  bzw.  $I\bar{4}2m$ ) ergab sich jedoch diejenige in der Raumgruppe  $I\bar{4}$  als die wahrscheinlichere.

Wir berichten nun über Darstellung und Struktur des entsprechenden Lithium-tetramethylberyllats,  $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ . Die Existenz einer derartigen Komplexverbindung erschien angezeigt, da Diphenylberyllium mit Phenyllithium zu einem Lithium-triphenylberyllat-Komplex reagiert<sup>2</sup>, der in seiner Stabilität den entsprechenden Zn-Komplex noch übertrifft.

#### STRUKTURBESTIMMUNG

$\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$  konnte dementsprechend aus Dimethylberyllium und Methylithium (Molverhältnis 1:2) in ätherischer Lösung dargestellt und hieraus lösungsmittelfrei als mikrokristallines farbloses Pulver erhalten werden. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit einem Zählrohrgoniometer (Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) und ergab Diagramme, die sich wie im Fall der Zn-Verbindung unter Zugrundelegung eines tetragonal-innenzentrierten Gitters indizieren liessen. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 5.18_3 \pm 0.015$  und  $c = 11.80_0 \pm 0.03 \text{ \AA}$  [vgl.  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$ :  $a = 5.31_4$ ,  $c = 11.98_9 \text{ \AA}$ ]. Mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt die röntgenographische Dichte  $\rho$   $0.869 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Von den im Bereich  $2\theta \leq 70^\circ$  zu erwartenden 32 Linien wurden 28 beobachtet, wobei jedoch einige Linien koinzidieren. Die bei der Zn-Verbindung aufgetretenen starken Textureffekte wurden hier nicht festgestellt.

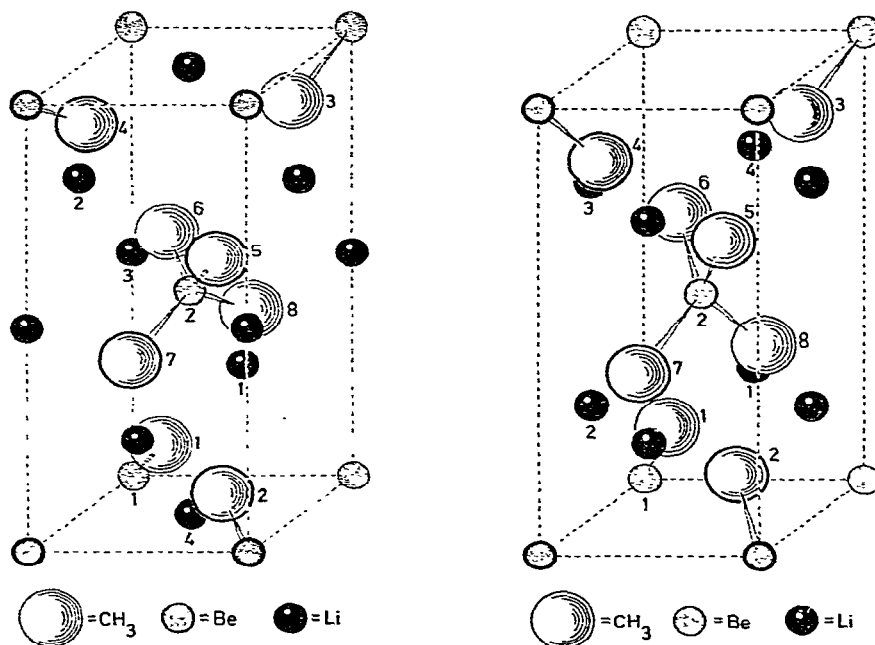
Zur Unterbringung der Li-, Be- und C-Atome kommen in Analogie zum Zinkat folgende Punktlagen in den Raumgruppen  $I\bar{4}$  bzw.  $I\bar{4}2m$  in Betracht:

<i>Raumgruppe <math>I\bar{4}</math></i>	<i>Raumgruppe <math>I\bar{4}2m</math></i>
2 Be in 0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	2 Be in 0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2 Li in 0, 0, $\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	4 Li in $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ; $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
2 Li in $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$
8 C in $x, y, z$ ; $\bar{x}, \bar{y}, z$ ; $y, \bar{x}, \bar{z}$ ; $\bar{y}, x, \bar{z}$	8 C in $x, x, z$ ; $\bar{x}, \bar{x}, z$ ; $x, \bar{x}, \bar{z}$ ; $\bar{x}, x, \bar{z}$
$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ ; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z$ ; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z$
$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z$ ; $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z$ ; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z$
24 H: je 8 H in (g) <sup>3</sup>	24 H: 16 H in (j), 8 H in (i) <sup>3</sup>

Die Be- und Li-Atome besetzen somit mit Ausnahme zweier Li-Atome dieselben speziellen Punktlagen, wie auch aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich ist. Abgesehen von den H-Atomen sind demnach im Modell der Raumgruppe  $I\bar{4}$  nur die Parameter  $x, y, z$  der C-Atome variabel. Im zweiten Fall reduzieren sich die zu bestimmenden Parameter sogar auf  $x$  und  $z$  allein, da hier zusätzlich eine Orientierung der C-Atome in den  $\{110\}$ -Ebenen gefordert wird.

Für beide Strukturmodelle wurden Intensitätsberechnungen ausgeführt und die C-Parameter nach dem Bhuiya-Stanley-Verfahren<sup>4</sup> verfeinert\*. Bei den abschliessenden Rechnungen wurden zusätzlich auch die H-Atome berücksichtigt, die nach stereochemischen Gesichtspunkten mit den C-Atomen mitgeführt wurden (Tetraederwinkel am C, C-H-Abstand  $0.9 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>, vgl. auch Ref. 1.)

\* Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines ALGOL-Programmes von Herrn Dr. J. W. Visser, Delft, (die Niederlande). Verwendete Atomformfaktoren nach Ref. 5. Es wurde mit durchschnittlichen isotropen Temperaturfaktoren gerechnet, die sich zu  $B = 8.78 (I\bar{4})$  bzw.  $12.25 \text{ \AA}^2 (I\bar{4}2m)$  ergaben.

Fig. 1. Elementarzelle des  $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ , Modell der Raumgruppe  $I\bar{4}$ .Fig. 2. Elementarzelle des  $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ , Modell der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ .

Als Endwerte ergaben sich\*:

für  $I\bar{4}$ :  $x(\text{C}) = 0.18 \pm 0.01$ ,  $y(\text{C}) = 0.21 \pm 0.01$ ,  $z(\text{C}) = 0.10 \pm 0.02$ ;  $R^{**} = 0.12$

für  $I\bar{4}2m$ :  $x(\text{C}) = 0.19 \pm 0.01$ ,  $y(\text{C}) = 0.19 \pm 0.01$ ,  $z(\text{C}) = 0.15 \pm 0.03$ ;  $R = 0.145$

In Tabelle 1 sind die hierbei resultierenden Intensitäten den beobachteten gegenübergestellt. Hieraus und auch aus dem Zuverlässigkeitsindex  $R$  ergibt sich, daß die in Fig. 1 dargestellte Struktur (Raumgruppe  $I\bar{4}$ ) wahrscheinlicher ist, wie auch im Falle des  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$  gefunden wurde.

#### STRUKTURBESCHREIBUNG

Aus der in Fig. 1 dargestellten Struktur ist die tetragonal innen-zentrierte Anordnung der  $\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ -Gruppen ersichtlich. Ihr entsprechen die in Tabelle 2 angegebenen Atomabstände und Valenzwinkel\*\*\*. Jedes Be-Atom ist im Abstand von  $1.8_4 \text{ \AA}$  von 4 C-Atomen umgeben; dieser Abstand ist um etwa  $0.09 \text{ \AA}$  kleiner als im polymer gebauten  $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ , in dem Mehrzentrenbindungen vorliegen<sup>6</sup>, und um etwa  $0.18 \text{ \AA}$  grösser als die Summe der Einfachbindungsradien<sup>7</sup> von Be und C. Dies entspricht völlig den beim  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$  gefundenen Abständen und weist auch hier

\* Wie Tabelle 1 zeigt, sind die ersten drei  $I_{\text{beob.}}$  wesentlich intensiver als die folgenden. Aus diesem Grunde wurde eine Vergleichsberechnung der Intensitäten ohne Berücksichtigung der Reflexe 002, 101 und 103/112 durchgeführt. Für die C-Parameter ergaben sich dabei nur geringe Änderungen, die jeweils innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen liegen.

\*\* Der Zuverlässigkeitsindex  $R = \Sigma(|I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|) / \Sigma I_{\text{beob.}}$  enthält nur die beobachteten Reflexe.

\*\*\* Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit einem ALGOL-Programm von Herrn Dr. O. S. Mills, University of Manchester (England).

TABELLE 1

NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES LITHIUM-TETRAMETHYLBERYLLATS

<i>hkl</i>	$d_{\text{beob.}} (\text{Å})$	$d_{\text{ber.}} (\text{Å})$	$I_{\text{ber.}}$ für $I\bar{4}2m$	$I_{\text{ber.}}$ für $I\bar{4}$	$I_{\text{beob.}}$
002	6.00	5.900	305.1	303.4	320
101	4.80	4.745	315.2	320.8	325
110		3.665	7.2	16.8	
103 } 112 }	3.13	3.133 3.113	22.5 595.7	10.6 602.0	590
004	2.97	2.950	34.5	36.7	73
200	2.60	2.592	20.8	26.2	35
202	2.37	2.373	1.3	4.7	2
114	2.29	2.298	33.5	39.0	
211	2.28	2.274	50.8	46.0	62
105		2.148	3.0	7.5	
213	2.00	1.997	16.2	32.9	41
006 } 204 }	1.96	1.967 1.947	4.0 44.2	5.1 46.1	71
220	1.83	1.833	9.8	13.1	17
222	1.75	1.750	4.2	4.1	21
116	1.73	1.733	8.8	6.5	8
301	1.71	1.709	1.0	6.2	4
215 } 310 }	1.65	1.654 1.639	5.7 2.1	3.0 0.6	9
107		1.603	1.2	0.6	
303 } 312 }	1.58	1.582 1.579	4.9 5.7	1.4 5.7	13
206 } 224 }	1.56	1.567 1.557	2.3 0.3	5.4 0.2	12
008		1.475	0.7	0.5	
314 } 321 }	1.43	1.433 1.427	0.3 1.8	2.0 3.3	13
305	1.39	1.394	0.1	2.1	6
118 } 217 }	1.35	1.368 1.363	0.8 0.1	2.0 1.5	6
323 }		1.350	0.5	0.8	

TABELLE 2

KÜRZESTE INTERATOMARE ABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IN LITHIUM-TETRAMETHYLBERYLLAT  
Raumgruppe  $I\bar{4}$ , bezüglich der Indizes vgl. Fig. 1.

Abstände (Å)	Valenzwinkel
Li-Li	$3.93 \pm 0.03$
$\text{Li}_{(1)}-\text{CH}_{3(1)}$	$2.52 \pm 0.06$
$\text{Li}_{(3)}-\text{CH}_{3(1)}$	$2.52 \pm 0.06$
$\text{Li}_{(1)}-\text{Be}_{(1)}$	$3.93 \pm 0.03$
$\text{Li}_{(4)}-\text{Be}_{(1)}$	$3.67 \pm 0.03$
Be-Be	$5.18 \pm 0.03$
Be-CH <sub>3</sub>	$1.8_4 \pm 0.1$
$\text{CH}_{3(5)}-\text{CH}_{3(6)}$	$2.87 \pm 0.05$
$\text{CH}_{3(5)}-\text{CH}_{3(8)}$	$3.0_8 \pm 0.2$
$\text{CH}_{3(1)}-\text{CH}_{3(2)}$	$4.48 \pm 0.05$
$\text{CH}_{3(1)}-\text{CH}_{3(7)}$	$4.5_5 \pm 0.15$
$\text{CH}_{3(2)}-\text{CH}_{3(7)}$	$4.3_7 \pm 0.15$
$\text{CH}_{3(5)}-\text{Be}_{(2)}-\text{CH}_{3(6)}$	$102.2 \pm 3^\circ$
$\text{CH}_{3(5)}-\text{Be}_{(2)}-\text{CH}_{3(8)}$	$113.2 \pm 3^\circ$
$\text{CH}_{3(8)}-\text{Li}_{(1)}-\text{CH}_{3(1)}$	$120.5 \pm 3^\circ$
$\text{CH}_{3(8)}-\text{Li}_{(1)}-\text{CH}_{3(7)}$	$89.2 \pm 3^\circ$
$\text{CH}_{3(8)}-\text{Li}_{(4)}-\text{CH}_{3(1)}$	$102.2 \pm 3^\circ$
$\text{CH}_{3(2)}-\text{Li}_{(4)}-\text{CH}_{3(1)}$	$125.4 \pm 3^\circ$

auf eine gelockerte Metall-C-Bindung hin, wie sie bei der Bildung von at-Komplexen zu erwarten ist<sup>2</sup>.

Auch beim  $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$  treten mit den am Be gefundenen Valenzwinkeln von  $102.2^\circ$  und  $113.2^\circ$  deutliche Abweichungen von der regulärtetraedrischen Anordnung auf<sup>6</sup>. Die kürzesten Li-C-Abstände sind mit 2.52 und 2.52 Å völlig ausgeglichen (die Identität wird nicht aus Symmetriegründen gefordert) und grösser als im tetrameren Methyllithium<sup>8</sup> (2.28 Å). Somit geht auch aus diesen Abstandsbetrachtungen hervor, dass die Methylgruppen den Be- und nicht den Li-Atomen zuzuordnen sind und die Bezeichnung Lithium-tetramethylberyllat gerechtfertigt ist.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle präparativen Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von reinem, trockenem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden über K/Na-Legierung absolutiert.

Methyllithium wurde halogenidfrei durch Umsetzung von Lithium mit Dimethylquecksilber<sup>9</sup> in Äther dargestellt<sup>2</sup>.

#### *Dimethylberyllium*

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an das Verfahren von Krause und Wendt<sup>10</sup> durch Umsetzung von wasserfreiem Berylliumchlorid mit einem Überschuss von Methylmagnesiumbromid in Äther dargestellt. Die Hauptmenge des Äthers wurde bei einer Badtemperatur bis  $80^\circ$  abdestilliert. Die verbleibende konz. Lösung wurde in ein langes Schlenkrohr eingefüllt, eingefroren und beim langsamen Auftauen weiterer Äther entfernt ( $10^{-3}$  mm). Nachdem auf diese Weise der Rückstand praktisch trocken war, wurde, beginnend bei  $30^\circ$ , sehr langsam sublimiert. Hierbei wurde die von Goubeau und Walter<sup>11</sup> beschriebene Methode der schrittweisen Temperaturerhöhung mit jeweiligem Abwarten der Druckkonstanz benützt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde im selben Gefäss ein zweites Mal analog sublimiert und bei den späteren Einwaagen ein Gehalt an Dimethylberyllium von 96.1 % (=7.5% Ätherat) zugrunde gelegt<sup>11</sup>.

#### *Lithium-tetramethylberyllat*

Zu einer eingewogenen Menge Dimethylberyllium (ca. 7 mMol) wurde eine ätherische Methyllithium-Lösung definierten Gehalts<sup>1</sup> (ca. 0.1 molar) im Molverhältnis  $\text{LiCH}_3/\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  2:1 gegeben, die so entstehende Lösung eingefroren und beim Auftauen die Hauptmenge des Äthers im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mm) entfernt. Nach Zusatz von Hexan (etwa das dem verbliebenen Äther entsprechende Volumen) wurde die Lösung erneut eingefroren und wie oben beim Auftauen langsam zur Trockene eingedampft. Der farblose, mikrokristalline Rückstand wurde noch 4 Std. bei  $25^\circ/10^{-3}$  mm getrocknet. Das Produkt ist nicht pyrophor, reagiert jedoch mit Wasser unter Entzündung. (Gef. C, 57.92; H, 14.35; Be, 10.70; Li, 16.57.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BeLi}_2$  ber.: C, 57.86; H, 14.57; Be, 10.85; Li, 16.72%.)

## DANK

Wir danken den Herren Dr. O. S. MILLS und J. W. VISSER für die Bereitstellung von Rechenprogrammen und Herrn Prof. Dr. W. SUNDERMEYER für die Überlassung von Dimethylquecksilber.

## LITERATUR

- 1 E. WEISS UND R. WOLFRUM, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 35.
- 2 G. WITTIG, F. J. MEYER UND G. LANGE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 571 (1951) 167; vgl. hierzu auch W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
- 3 *International Tables for X-ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1965.
- 4 A. K. BHUIYA UND E. STANLEY, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 981.
- 5 F. H. MOORE, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 1169.
- 6 A. I. SNOW UND R. E. RUNDLE, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 348.
- 7 L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 542.
- 8 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 9 W. SUNDERMEYER UND W. VERBEEK, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 107.
- 10 E. KRAUSE UND B. WENDT, *Ber.*, 56 (1923) 467.
- 11 J. GOUBEAU UND K. WALTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 66.
- 12 E. WEISS UND G. SAUERMANN, *Angew. Chem.*, im Druck.

*J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 257–262