

ÜBER METALLALKYL- UND -ARYLVERBINDUNGEN

XXIII *. DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUR DES (METHYLLITHIUM)₄(N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)₂ **

HAJO KÖSTER, DETLEF THOENNES und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Juli 1978)

Summary

Methylithium and *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamine (tmeda) react with formation of (MeLi)₄(tmeda)₂. A single-crystal X-ray diffraction study (tetragonal space group 4₂/n; *a* = *b* 1149, *c* 902 pm; 605 reflections; *R* 0.082) reveals that the methylithium tetramers persist. These units show almost ideal *T_d* symmetry and are linked through Li—tmeda—Li bridges. Bond distances for Li—Li (256–257 pm) and Li—C(Me) (223–227 pm) are of particular interest because so far only less accurate values for non-complexed methylithium were available from powder data.

Zusammenfassung

Methylithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) reagieren unter Bildung von (MeLi)₄(tmeda)₂. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (tetragonale Raumgruppe 4₂/n; *a* = *b* 1149, *c* 902 pm; 605 Reflexe; *R* 0.082) zeigt, dass die Tetrameren des Methylithiums erhalten bleiben. Diese Einheiten besitzen nahezu ideale *T_d*-Symmetrie und sind miteinander durch Li—tmeda—Li-Brücken verbunden. Die Bindungsabstände für Li—Li (256–257 pm) und Li—C(Me) (223–227 pm) sind von besonderem Interesse, da bisher nur weniger genaue Werte für unkomplexiertes Methylithium aus Pulverdaten zugänglich waren.

* XXII. Mitteilung s. Lit. [1].

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER UND THERMISCHE SCHWINGUNGSPARAMETER DER WICHTIGSTEN ATOME VON (MeLi)₄(tmeda)₂
 Bezeichnung der Nichtwasserstoffatome s. Fig. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch: $\exp [-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Li	0.3543(4)	0.2107(4)	0.3512(6)	0.0624(27)	0.0539(25)	0.0630(28)	-0.0044(21)	0.0034(22)	-0.0063(21)
C(1)	0.1935(3)	0.0990(3)	0.3883(4)	0.0539(20)	0.0495(19)	0.0718(22)	-0.0029(17)	0.0032(18)	-0.0021(15)
N	0.4910(2)	0.1651(3)	0.5142(3)	0.0484(15)	0.0422(14)	0.0766(19)	-0.0056(14)	0.0011(14)	-0.0017(12)
C(2)	0.6036(4)	0.2028(3)	0.4590(6)	0.0848(28)	0.0571(23)	0.1442(44)	-0.0058(26)	-0.0188(30)	0.0133(21)
C(3)	0.4631(4)	0.2318(4)	0.6493(5)	0.0771(28)	0.1143(36)	0.0789(30)	-0.0195(26)	0.0143(23)	-0.0073(26)
C(4)	0.4922(3)	0.0412(3)	0.5632(4)	0.0604(22)	0.0750(24)	0.0755(25)	-0.0186(21)	0.0015(18)	-0.0055(19)
H(11)	0.2166(33)	0.0252(34)	0.3395(41)	0.1028(136)					
H(12)	0.1191(29)	0.0853(31)	0.3832(40)	0.0897(115)					
H(13)	0.2091(34)	0.0904(35)	0.4832(49)	0.1131(143)					

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Bei unseren Untersuchungen über Alkalimetallalkyle gelang die Komplexbildung von Methyllithium mit N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (tmeda). Bei der äquimolaren Umsetzung reagierten die Komponenten im Verhältnis 2/1 miteinander unter Bildung des in Ether schwerlöslichen Komplexes $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$. Die röntgenographische Untersuchung eines Kristalls (Vierkreis-Diffraktometer, $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, 813 Reflexe, davon 605 signifikant und symmetrieunabhängig) ergab folgende Daten: Tetragonale Zelle; $a = b$ 1148.9(3), c 901.9(2) pm; V 1.1905×10^9 pm³; Raumgruppe $4_2/n$; $\rho_{\text{röntg}}$ 0.894 g cm⁻³.

Die Lagen aller Atome wurden bestimmt und wie früher beschrieben verfeinert [1] (H-Atom mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren). Es ergaben sich die in Tab. 1 angegebenen Werte. Tab. 2 enthält die Bindungsabstände und Winkel.

Strukturbeschreibung

Wie Methyllithium [2] enthält auch der untersuchte Komplex die Einheit $(\text{CH}_3\text{Li})_4$, die hier durch Li-tmeda-Li -Brücken intermolekular verknüpft sind (Fig. 1 und 2). Die asymmetrische Einheit besteht aus Methyllithium (MeLi) und einem halben tmeda-Fragment ($\text{Me}_2\text{-N-CH}_2\text{-}$). Hieraus werden durch die Symmetrieoperationen zwei tetramere MeLi-Einheiten pro Zelle erzeugt, deren Zentren auf $1/4$ $1/4$ $1/4$ und $3/4$ $3/4$ $3/4$ liegen. Die Li_4 -Gruppen (Fig. 1) besitzen nahezu ideale T_d -Symmetrie (Li-Li 256–257 pm). Die Methylgruppen des Methyllithiums liegen zentrisch über den Flächen des Li_4 -Tetraeders mit fast gleichen C-Li -Abständen (223–227 pm). Da die Atomlagen des unkomplexierten Methyllithiums nur an Hand von Pulveraufnahmen bestimmt werden konn-

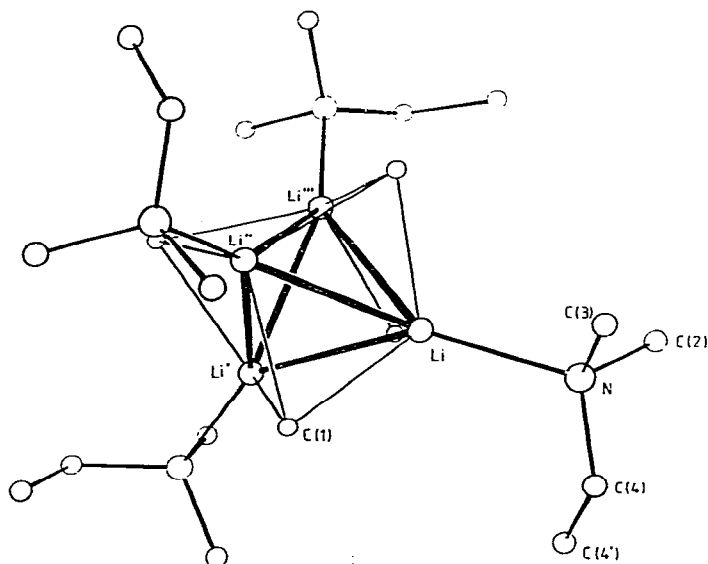


Fig. 1. Methyllithium-Assoziat mit Fragmenten des tmeda.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (in pm) UND -WINKEL (in Grad) IN $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ (Bezeichnung der Atome s. Fig. 1)

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Li—Li''	} 256.1(6)	Li'—Li—Li''	60.1(2)
Li'—Li'''		Li'—Li—Li'''	59.7(2)
Li—Li'	} 257.1(6)	Li''—Li—Li'''	60.1(2)
Li—Li'''		Li—C(1)—Li'	59.5(2)
Li'—Li''		Li—C(1)—Li''	68.5(2)
Li''—Li'''		Li'—C(1)—Li''	69.5(2)
C(1)—Li	227.4(6)	C(2)—N—C(3)	108.8(3)
C(1)—Li'	223.4(6)	C(2)—N—C(4)	112.2(3)
C(1)—Li''	227.9(6)	C(3)—N—C(4)	104.7(3)
N—Li	221.4(5)	N—C(4)—C(4')	112.4(3)
N—C(2)	145.2(5)		
N—C(3)	147.5(5)		
N—C(4)	149.1(4)		
C(4)—C(4')	149.3(5)		

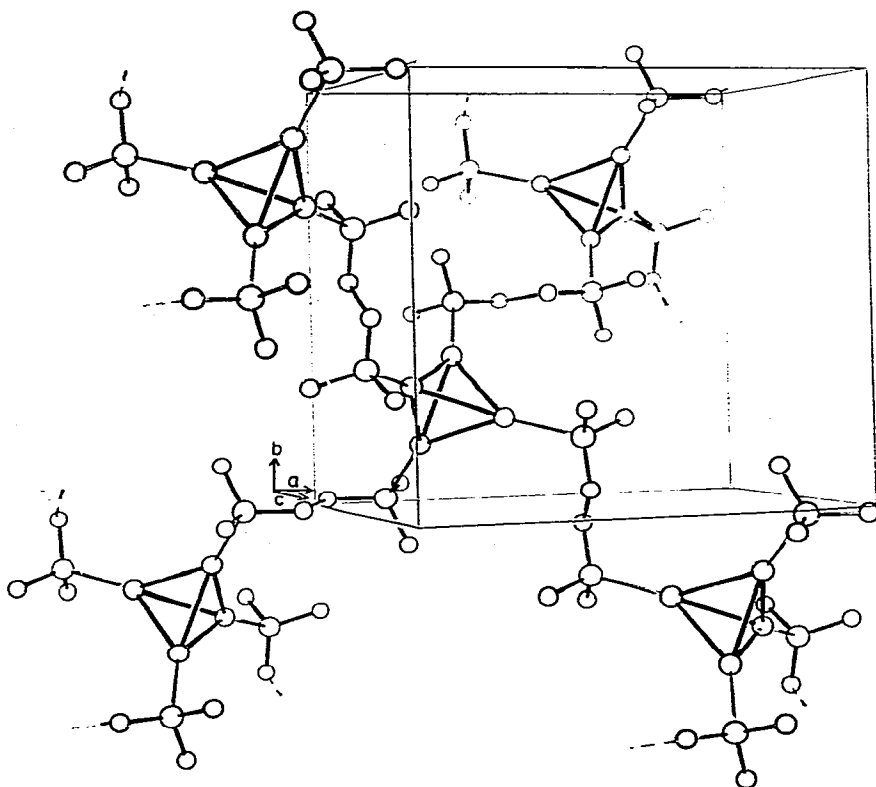


Fig. 2. Räumliche Verknüpfung der MeLi-Assoziate (Assoziat mit Zentrum auf $3/4 \ 3/4 \ 3/4$ in der gezeichneten Zelle weggelassen, desgleichen alle Methylgruppen des MeLi).

ten [2] und daher mit relativ grossen Fehlern behaftet sind, kommt den genaueren Atomabständen in $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ besondere Bedeutung zu. Wie im unkomplexierten Methyllithium [2b] entsprechen die durch Fourier-Synthesen bestimmten Lagen der Wasserstoffatome einer "staggered" Konformation der Me-Gruppen zu den Li-Atomen.

Jedes Li_4 -Tetraeder wird durch vier tmeda-Gruppen mit jeweils vier benachbarten Li_4 -Tetraedern verbrückt, wodurch sich ein räumliches Netz ergibt (Fig. 2). Die N-Atome liegen dabei auf den C_3 -Achsen des Li_4 -Tetraeders. Jede tmeda-Gruppe enthält ein Inversionszentrum zwischen den Methylenkohlenstoffatomen C(4) und C(4').

Experimentelles

All Operationen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Zu 50 ml einer frisch bereiteten 1.55 molaren Etherlösung von MeLi (75.3 mmol) tropft man bei Raumtemperatur 128 ml einer 0.606 molaren etherischen Lösung von tmeda (77.5 mmol). Der sofort ausfallende farblose Niederschlag wird zweimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und anschliessend bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr 6 Stunden getrocknet. Ausbeute an $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$: 5.7 g (92% d. Th). (Gef.: C, 60.4; H, 13.5; Li, 8.9; N, 17.2. $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Li}_4\text{N}_4$ ber.: C, 59.8; H, 13.8; Li, 8.75; N, 17.5%.) Für die röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle erhielt man bei mehrtägigem Stehen der Mutterlösung bei ca. 5°C .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines Einkristall-Diffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel. Frau H. Effinger danken wir für Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen und Herrn Dr. Th. Greiser für die röntgenographischen Vermessungen.

Literatur

- 1 D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- 2 (a) E. Weiss und E.C.A. Lucken, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 197; (b) E. Weiss und G. Hencken, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 265.