

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen

XXXVII *. Strukturverfeinerung von Methylkalium. Darstellung von KCD_3 und Neutronenbeugungsuntersuchung bei 1.35 und 290 K

Erwin Weiss *, Thomas Lambertsen, Bernd Schubert,

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

und Jeremy Karl Cockcroft

Institut Max von Laue - Paul Langevin, B.P. 156X, F-38042 Grenoble Cedex (France)

(Eingegangen den 3. Mai 1988)

Abstract

The crystal structure of methylpotassium has been refined by neutron diffraction carried out on powder samples of KCD_3 at 1.35 and 290 K. Pyramidal methyl ions were found with bond angles of 105° at 1.35 K and of 109° at 290 K, which are comparable to those of NH_3 . In the crystal the methyl ions have alternating orientations and each carbanion is coordinated by six K ions in a distorted trigonal-prismatic array. The three K ions close to the sp^3 lone electron pair have short K–C contacts (2×295 , 1×302 pm), whereas the K ions close to the H atoms have longer K–C distances (2×344 , 1×330 pm). An orthorhombic unit cell (*Pm**cn*, Nr. 62, *a* 419.56(2), *b* 730.73(3), *c* 816.44(3) pm, *Z* = 4, 1.35 K) has now been found as compared to the smaller hexagonal cell (*Z* = 2) detected previously by X-ray methods (without precise location of the H atoms). The preparation of KCD_3 and LiCD_3 is described and IR data of KCD_3 are given.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Methylkalium wurde an Pulverproben von KCD_3 durch Neutronenbeugung bei 1.35 und 290 K bestimmt. Es ergaben sich pyramidale Methyl-Anionen mit Bindungswinkeln 105° (1.35 K) bzw. 109° (290 K), ähnlich denen von NH_3 . Im Kristall haben die Methyl-Ionen alternierende Orientierungen;

* XXXVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

jedes Carbanion ist verzerrt trigonal-prismatisch durch sechs K-Ionen koordiniert. Drei dem freien sp^3 -Elektronenpaar benachbarte K-Ionen haben kurze K–C-Kontakte (2×295 , 1×302 pm), wogegen die den H-Atomen benachbarten K-Ionen längere K–C-Abstände zeigen (2×344 , 1×330 pm). Eine orthorhombische Elementarzelle (*Pm* \bar{c} *n*, Nr. 62, a 419.56(2), b 730.73(8), c 816.44(3) pm, $Z = 4$, 1.35 K) wurde jetzt gefunden anstelle der früher röntgenographisch ermittelten kleineren hexagonalen Zelle (ohne genaue H-Atomlagen). Die Darstellung von KCD_3 und $LiCD_3$ wird beschrieben und IR-Daten für KCD_3 werden mitgeteilt.

Einführung

In vorausgehenden Arbeiten konnten wir die Kristallstrukturen aller Alkalimethyle aufklären. Für Methyllithium [2] und Methylnatrium [3] wurden tetramere Aggregate, für die Verbindungen KCH_3 [4], $RbCH_3$ und $CsCH_3$ [5] dagegen getrennte Ionen mit Strukturen vom NiAs-Typ festgestellt.

Von keiner dieser Verbindungen ließen sich bisher Einkristalle erhalten. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden daher an Pulvern durchgeführt, wodurch eine direkte Lokalisierung der H-Atome infolge ihres geringen Streuvermögens naturgemäß schwierig oder ganz unmöglich war. Dies gilt in zunehmenden Maße für die Methyle des K, Rb und Cs. Die röntgenographisch ermittelten Elementarzellen wurden jedoch als sehr klein und von hoher Symmetrie (hexagonal) gefunden, daher waren dennoch Aussagen hinsichtlich der Orientierungen der Methyl-Ionen im Gitter möglich.

Jedes Methyl-Anion ist trigonal-prismatisch von sechs Alkali-Ionen umgeben. Daher können die H-Atome nur so orientiert sein, daß sie mit den umgebenden Kationen "auf Lücke" stehen. Sogar eine Rotation der CH_3 -Gruppen um ihre 3-zählige Achse ist aus sterischen Gründen auszuschließen. Am vernünftigsten erschien die Annahme trigonal-pyramidaler CH_3 -Ionen (Punktgruppe C_{3v}). Diese Struktur wurde auch für das isoelektronische ND_3 durch Neutronenbeugung bei 2 K [6] nachgewiesen.

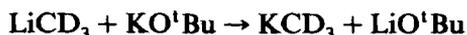
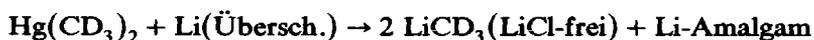
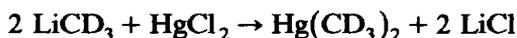
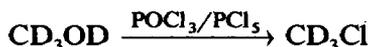
Das gasförmige CH_3 -Radikal und das CH_3 -Anion waren schon häufig Gegenstand theoretischer Berechnungen [7a–f]. Während für CH_3 übereinstimmend eine trigonal-planare Konformation (D_{3h}) angenommen wird, ist die Situation beim CH_3 -Ion noch unklar. Frühere Rechnungen favorisieren eine pyramidale Konformation, doch soll sich die trigonal-planare Anordnung davon energetisch nur wenig unterscheiden bzw. die Inversionsbarriere ungewöhnlich niedrig liegen (etwa $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach neuesten Rechnungen mit einem größeren Basissatz (SCF + CI [7f]) soll sogar die planare Konformation begünstigt sein. Experimentell wurden gasförmige CH_3 -Ionen erstmals 1978 durch Photoelektronen-Spektroskopie charakterisiert [7g]. Auch die aus diesen Untersuchungen gefolgerte pyramidale Konformation wird neuerdings bezweifelt [7f].

Im Gitter von Methylkalium, -rubidium und -cäsium sind nun die CH_3 -Ionen trigonal-prismatisch von sechs K-Ionen koordiniert. Man könnte vermuten, daß dadurch die trigonal-planare Konformation zusätzlich begünstigt wird, da dann das in einem p_z -Orbital befindliche Elektronenpaar durch das umgebende pseudozylindrische Kraftfeld besonders stabilisiert würde.

Eine experimentelle Entscheidung zugunsten pyramidaler Methyl-Ionen im Gitter des Methylkaliums wurde von uns schon früher IR-spektroskopisch getroffen [4]. Dennoch war eine Überprüfung und Präzisierung dieses Befundes durch Beugungsmethoden wünschenswert. Hierfür kam nur eine Untersuchung mittels Neutronenbeugung in Betracht. Sie setzt allerdings deuterierte Proben voraus. ^1H -Kerne ergeben nämlich infolge inkohärenter Streustrahlung einen zu hohen Untergrund bei den Intensitätsmessungen. Es mußte daher zunächst ein Verfahren zur Darstellung von KCD_3 ausgearbeitet werden.

Darstellung von KCD_3

An unsere früheren Erfahrungen [4] anknüpfend, wählten wir den Syntheseweg über Methyllithium *, das dann durch Umsetzung mit Kalium- 1 butoxid in Methylkalium übergeführt wird. Von CD_3OD ausgehend ergaben sich folgende Syntheseschritte [8a **]:



Zur Aufbewahrung des flüchtigen Methylchlorids benutzten wir eine spezielle Druckflasche und überprüften die Isotopenreinheit von CD_3Cl massenspektrometrisch [8a]. In früheren Versuchen [8b] war auch der Deuterierungsgrad von LiCD_3 massenspektrometrisch ermittelt und zu 99.5% gefunden worden. Das beim letzten Reaktionsschritt, der Transmetallierung von LiCD_3 , ausfallende Methylkalium enthält stets auch Lithium. Diese Komponente liegt amorph vor und stellt wahrscheinlich eine komplizierte Verbindung mit 1 Butoxid, möglicherweise auch mit Kalium dar; ihr Anteil kann ca. 10 Mol-% des ausgefällten Produkts betragen. Bei den Beugungsuntersuchungen trägt diese Verunreinigung wegen ihres ^1H -Gehaltes zum Streuuntergrund bei, manifestiert sich jedoch glücklicherweise nicht durch diskrete Einzelreflexe und stellt damit keine wesentliche Störung bei der Strukturuntersuchung dar.

Neutronenbeugungsuntersuchungen

Die Beugungsuntersuchungen erfolgten am Neutronen-Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble. Hierzu wurde die äußerst pyrophore Probe in ein zylindrisches Gefäß aus Vanadium (Durchmesser 12 mm) eingefüllt und dieses in einen He-Kryostaten eingebracht, dessen Temperatur im Bereich von 1.35–300 K

* Über die Ergebnisse einer Neutronenbeugungsuntersuchung an LiCD_3 werden wir gesondert berichten.

** Zur Darstellung von $\text{Hg}(\text{CD}_3)_2$ eignet sich auch der Weg über CD_3MgCl anstelle von LiCD_3 [8b]. Das hier gewählte Verfahren erlaubt u.a. eine sichere Handhabung des giftigen Dimethylquecksilbers.

eingestellt und konstant gehalten werden konnte. Das verwendete Pulverdiffraktometer (D2B) zeichnet sich durch hohe Auflösung aus und befand sich bei der Messung im Abstand von 14 m zum Reaktorkern; dadurch ließen sich Intensitätsverluste klein halten. Außerdem besaß das Gerät einen großflächigen Ge-Monochromator, der einen Neutronenstrahl von 300 mm Höhe bis auf 40 mm beim Probengefäß fokussierte. Er lieferte Neutronen der Wellenlänge 159.5 pm. Das Diffraktometer mit einem halbkreisförmigen Multidetektorsystem erlaubte die Messung der abgelenkten Neutronen in Schritten von 0.025° . Es wurden die Streuintensitäten mehrerer Meßzyklen aufsummiert; die Gesamtmeßzeiten betragen 18 h bzw. 9 h.

Messungen wurden bei 1.35 K und 290 K durchgeführt. In diesem Temperaturbereich wurde keine Phasenumwandlung festgestellt. Naturgemäß wurde das bessere Diagramm bei 1.35 K erhalten (Fig. 2). Es enthält im Bereich $5 > 2\theta > 150^\circ$ deutlich mehr Reflexe als bei Zugrundelegung des bisherigen Strukturmodells mit hexagonaler Zelle (a 428, c 829 pm bei 290 K, Raumgruppe $P6_3/mmc$ [4]) zu erwarten wären.

Eine Indizierung aller Reflexe gelang aber bei Annahme einer primitiven orthorhombischen Zelle mit den Gitterparametern a 419.56(2), b 730.73(3), c 816.44(3) pm (bei 1.35 K); a 428.10(7), b 740.32(13), c 821.07(9) pm (bei 290 K).

Zwischen dieser neuen Zelle und der früheren hexagonalen Zelle gelten die Beziehungen $a_{\text{orth}} = a_{\text{hex}}$, $c_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}$, $b_{\text{orth}} \approx a_{\text{hex}} \sqrt{3}$. Figur 1 zeigt den geometrischen Zusammenhang zwischen beiden Elementarzellen. Dadurch verdoppelt sich das Volumen und die Zahl der Formeleinheiten in der orthorhombischen Zelle beträgt 4. Dichte für KCD_3 bei 1.35 K d_c 1.516, bei 290 K d_c 1.458 g cm^{-3} , Dichte für

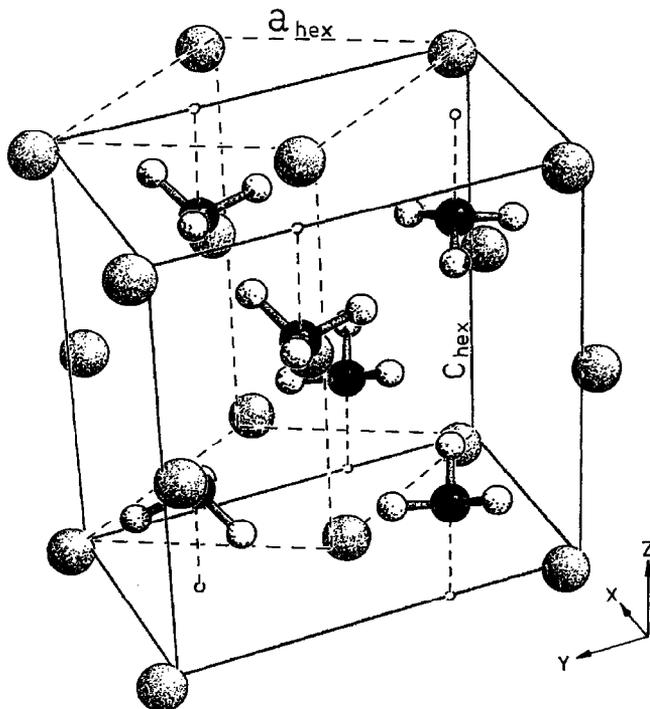


Fig. 1. Struktur von Methylkalium. Zusammenhang zwischen orthorhombischer und hexagonaler Elementarzelle [9].

KCH₃ bei 1.35 K d_c 1.436, bei 290 K d_c 1.381 g cm⁻³, Volumen pro KCD₃-Molekül 6.258 · 10⁷ bzw. 6.505 · 10⁷ pm³.

Die größere orthorhombische Zelle ergibt sich dadurch, daß pyramidale Methyl-Anionen mit alternierenden Orientierungen vorliegen. Ein Modell entspr. Fig. 1 konnte nach der Methode der Profilanpassung nach Rietveld [10] problemlos verfeinert werden. Dabei wurde die Raumgruppe *Pmcn* (Nr. 62 [11]), jedoch mit einem gegenüber dem Symmetriezentrum verschobenen Ursprung gewählt, da sie sich dann unmittelbar aus der bisherigen hexagonalen Zelle (NiAs-Typ) ableiten läßt. Für die tatsächlich gewählte Aufstellung gelten die Symmetrieeoperatoren:

$$\begin{array}{ll} x, & y, & z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \\ -x, & y, & z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \\ -x, & -y, & \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z; \\ x, & -y, & \frac{1}{2} + z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z. \end{array}$$

Bei den Strukturverfeinerungen wurden als Streulängen folgende Werte verwendet: b (10⁻¹⁵ m) = 3.67 (K), 6.6484 (C), 6.674 (D) [12]. Die besten Kurvenanpassungen gelangen mit nachstehenden Atomparametern:

Messung bei 1.35 K

Atom	Symm.	x	y	z	B (Å ²)	Z
K	<i>m</i>	0	0.0374(3)	-0.0194(4)	0.47(5)	4
C	<i>m</i>	0	0.3283(4)	0.2428(2)	0.83(2)	4
D(1)	<i>m</i>	0	0.4714(4)	0.2769(3)	-	4
D(2)	1	0.2095(4)	0.2698(3)	0.3052(2)	-	8

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{31}
D(1)	0.014(1)	0.027(1)	0.047(2)	0	-0.005(1)	0
D(2)	0.026(1)	0.029(1)	0.041(1)	0.005(1)	0.011(1)	-0.013(1)

R-Werte: $R_{WP} = 6.2\%$ $R_E = 5.2\%$ $R_I = 4.0\%$.

Messung bei 290 K

Atom	Symm.	x	y	z	B (Å ²)	Z
K	<i>m</i>	0	0.039(1)	-0.014(2)	1.8(2)	4
C	<i>m</i>	0	0.339(1)	0.247(1)	2.96(9)	4
D(1)	<i>m</i>	0	0.478(1)	0.269(2)	-	4
D(2)	1	0.1974(5)	0.283(1)	0.3007(6)	-	8

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{31}
D(1)	0.13(1)	0.02(1)	0.10(1)	0	0.00(1)	0
D(2)	0.05(1)	0.07(1)	0.12(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.05(1)

R-Werte: $R_{WP} = 7.3\%$ $R_E = 7.1\%$ $R_I = 3.4\%$.

Bei dieser Verfeinerung wurde zusätzlich für die Methylgruppe eine dreizählige Symmetrie vorgegeben durch die Festlegungen C-D(1)=C-D(2) und D(1)-D(2)=D(2)-D(2). Die C-D-Bindungsabstände und D-C-D-Winkel waren aber zur Verfeinerung freigegeben.

Demnach liegen die Atome K, C, und D(1) auf halbspeziellen und D(2) auf allgemeinen Lagen. Das dritte D-Atom D(2') jedes Methyl-Ions ergibt sich durch Spiegelung von D(2); C und D(1) liegen unmittelbar auf diesen Spiegelebenen. Die K-Ionen weichen deutlich von den Ideallagen 0,0,0 u.s.w. ab.

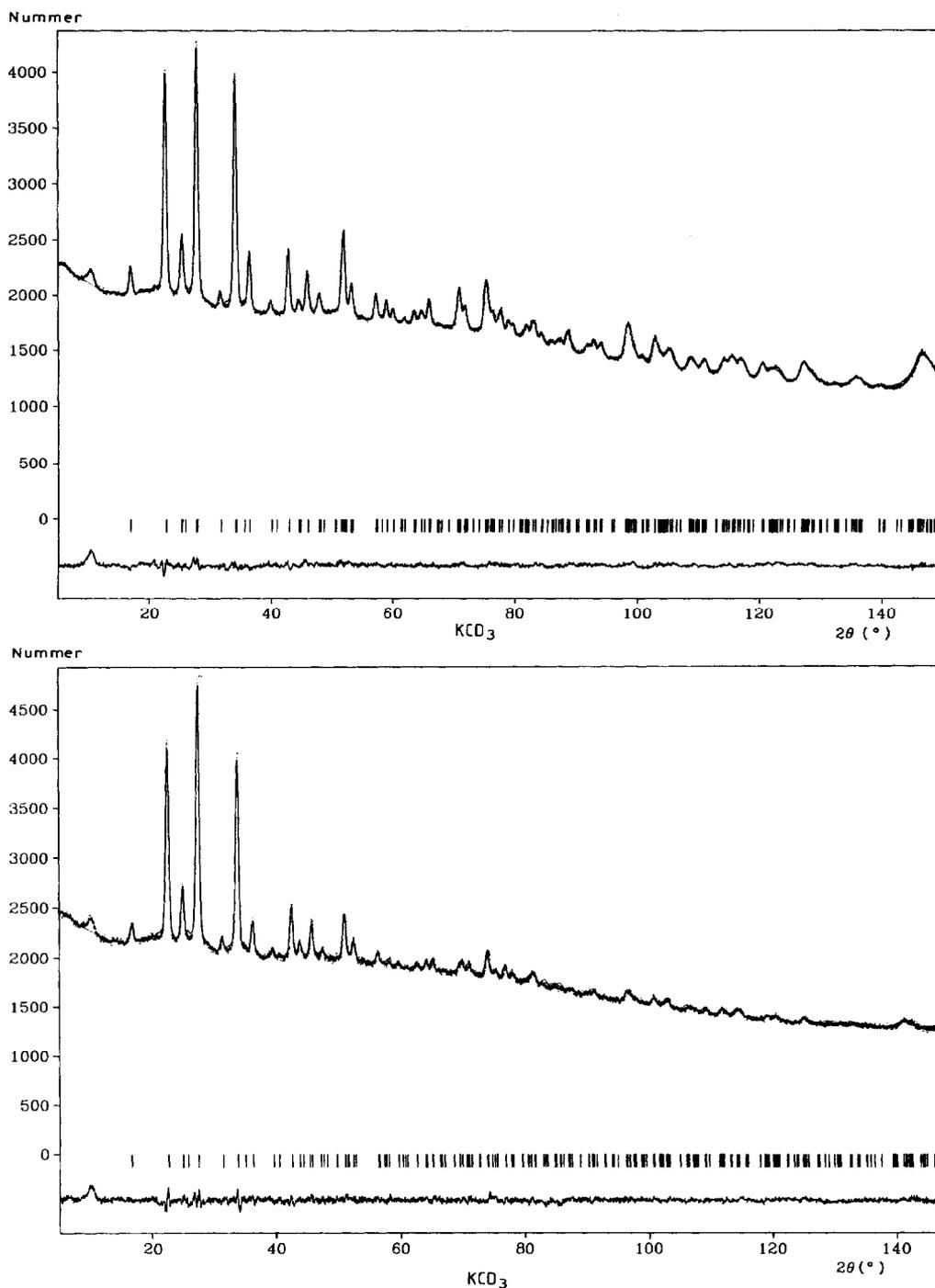


Fig. 2. Neutronenbeugungskurven für Methykalium bei 1.35 K (obere Kurven) und 290 K (untere Kurven). Durchgezogene Kurven: I_o , punktierte Kurven: I_c . Jeweils darunter: berechnete Reflexlagen (senkrechte Striche) und Differenzkurve $I_o - I_c$. (Der breite Reflex bei etwa 8° rührt von einer Verunreinigung her).

Die Verfeinerung erfolgte mit einem Rechenprogramm [13], welches auch Pseudo-Voigt-Reflexformen, eine Mischung von Gauß- und Lorentz-Profilformen berücksichtigt. Mit den bei 1.35 K gewonnenen Daten (246 Reflexbeiträge) wurden zuletzt 31 Parameter verfeinert: die genannten Atomparameter und Temperaturfaktoren, die Gitterkonstanten a , b und c , ein Maßstabfaktor, der Nullpunkt für 2θ , die Linienformparameter U , V und W , der Asymmetrieparameter nach Rietveld und η für die Pseudo-Voigt-Profilform-Funktion (Gauß-/Lorentz-Intensitätsverhältnis). Es wurde eine sehr gute Anpassung erreicht. Der gewichtete Profil- R -Wert (R_{wp}) betrug 6.2%, der für rein statistische Fehler zu erwartende Wert (R_E) liegt mit 5.2% nur wenig darunter. Der R_I -Wert für integrierte Intensitäten ist in üblicher Weise definiert. Figur 2 zeigt die gemessenen und berechneten Profilkurven sowie deren Differenzkurve. Auffallend ist der hohe Streuuntergrund, der vermutlich durch amorphe Verunreinigungen, eventuell auch durch amorphes KCD_3 verursacht wird.

Die Struktur des Methylkaliums

Das wesentliche Ergebnis dieser Strukturverfeinerung ist die Bestätigung pyramidalen Methyl-Anionen. Folgende Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) wurden erhalten:

<i>Messung bei 1.35 K</i>			
1 × C–D(1)	108.2(4) ^a	2 × D(1)–C–D(2)	104.8(2) ^o
2 × C–D(2)	110.3(2) ^a	1 × D(2)–C–D(2')	105.8(2) ^o
2 × C–K	294.7(2)	2 × D(1)–K	292.5(3)
1 × C–K	301.7(4)	2 × D(1)–K	297.0(3)
1 × C–K	330.3(4)	2 × D(2)–K	280.5(3)
2 × C–K	344.1(3)	2 × D(2)–K	289.3(3)
		2 × D(2)–K	298.5(3)
		2 × D(2)–K	326.9(3)
<i>Messung bei 290 K</i>			
1 × C–D(1) = 2 × C–D(2)		104(1) pm ^a	
2 × D(1)–C–D(2) = 1 × D(2)–C–D(2')		108.6(8) ^o	
2 × C–K	300(1)		
1 × C–K	309(1)		
1 × C–K	342(1)		
2 × C–K	340(1)		

^a Unkorrigiert für Librationen.

In der anschließenden Diskussion wird vorwiegend auf die genaueren, für 1.35 K erhaltenen Werte Bezug genommen (vgl. auch Fig. 3).

Die Konformation des Methyl-Ions ist trigonal-pyramidal mit D–C–D-Winkeln (Mittelwerte) von 105.2° (1.35 K) (108.6(8)° bei 290 K), was etwa dem Wert 107.6° des isoelektronischen NH_3 -Moleküls [14] entspricht. Als Mittelwert der C–D-Abstände ergab sich 109.6 pm. Diese Werte wurden nicht für Librationen korrigiert; für die Daten bei 1.35 K sollte die Korrektur klein sein.

Jedes Methyl-Ion ist verzerrt trigonal-prismatisch von 6 K-Ionen umgeben. Die Verzerrung ist eine unmittelbare Konsequenz der pyramidalen CH_3 -Struktur mit

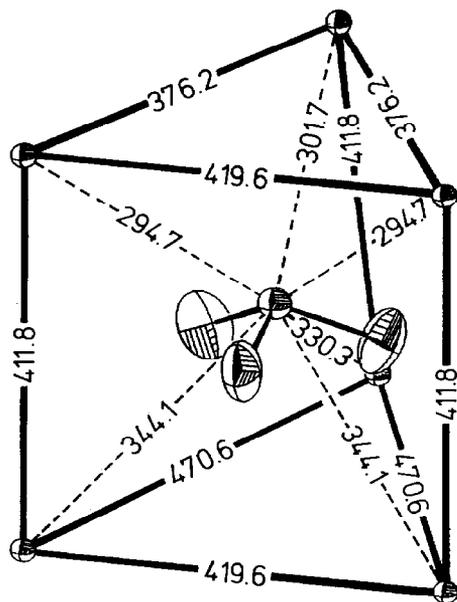


Fig. 3. Koordination der Methyl-Gruppe durch 6 K-Ionen in KCD_3 (Abstandswerte in pm für 1.35 K). Ellipsoide der thermischen Schwingungen anisotrop für D, isotrop für C und K.

seinem freien sp^3 -Elektronenpaar. Die diesem Elektronenpaar benachbarten K-Ionen können daher kürzere K–C-Abstände ($2 \times 294.7(2)$ und $1 \times 301.7(4)$ pm) einnehmen als die den H-Atomen benachbarten K-Ionen ($2 \times 344.1(3)$ und $1 \times 330.3(3)$ pm). Hieraus resultieren die beobachteten Abweichungen der K-Ionen von den Ideallagen 0,0,0 u.s.w.

In Fig. 3 sind diese Verhältnisse verdeutlicht. Jedes aus sechs K-Ionen gebildete Koordinationspolyeder stellt ein erheblich verzerrtes trigonales Prisma dar. Der größeren Grundfläche (K–K-Abstände 2×470.6 , 1×419.6 pm) steht eine kleinere Deckfläche (2×376.2 , 1×419.6 pm) gegenüber; die Dreieckswinkel dieser Flächen weichen bis zu 7° vom Idealwinkel 60° ab. Daneben existieren im Kristall gleichartige, aber unbesetzte K-Polyeder.

Betrachtet man die Methyl-Ionen, so fallen ihre alternierenden Orientierungen im Gitter auf (Fig. 1). Aus geometrischen Gründen kann ein betrachtetes Methyl-Ion nicht einheitlich von Methyl-Ionen entgegengesetzter Orientierung umgeben sein. Daher sind diese teilweise auch gleichsinnig ausgerichtet und bilden dann Ketten parallel zu den Hauptachsen der orthorhombischen Zelle.

Die insgesamt gute Ionenpackung geht anschaulich aus dem in Fig. 4 dargestellten Kalottenmodell hervor.

Somit ist jedes Methyl-Ion in der beschriebenen Weise von 6 Kationen mit möglichst kurzen K–C-Kontakten koordiniert und in seiner Lage weitgehend fixiert. Im Gitter ist es daher vermutlich (besonders bei 1.35 K) nicht mehr zu Inversionsschwingungen befähigt. Sieht man von möglichen Tunnel-Effekten ab, so würde ein Umklappen auch entsprechende Bewegungen des K-Teilgitters erfordern. Diese sind unwahrscheinlich und es gibt dafür keine Anzeichen. Die thermischen Schwingungsparameter für K und C sind nämlich besonders klein. Allerdings zeigen die D-Atome starke Bewegungen; die Orientierungen der D-Schwingungsellipsoide entsprechen jedoch durchaus den Erwartungen (Fig. 3).

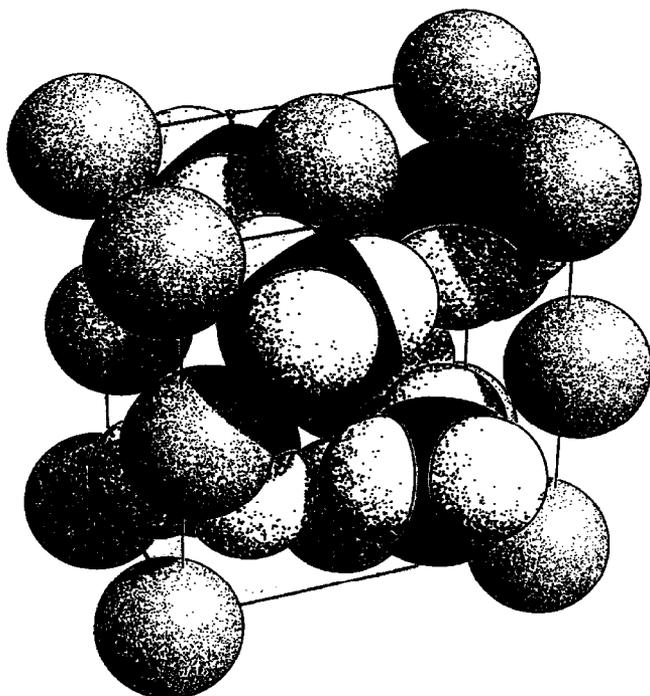


Fig. 4. Kalottenmodell von Methylkalium. Orientierung wie in Fig. 1.

Auch im festen NH_3 oder ND_3 wurden nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen [15] im Gegensatz zu den gasförmigen Molekülen keine Inversionen festgestellt. Dieser Befund wird hier durch intermolekulare Wasserstoff-Bindungen begründet, welche die Potentialschwelle für Inversionsschwingungen deutlich erhöhen.

Die Frage nach der CH_3^- -Konformation in der Gasphase bleibt damit weiterhin offen, da hier die Gitter-Effekte entfallen. Für KCD_3 ist aber anzunehmen, daß die Kationen einen Einfluß auf die Anionen-Struktur haben. Es gibt zahlreiche weitere Beispiele dieser Art [16]. Beispielsweise liegen in den Verbindungen $\text{Ph}_3\text{CM}(\text{tmeda})$ ($\text{M} = \text{Li}$ [17], Na [18]) planare Triphenylmethyl-Anionen vor; in Allyllithium ist das C_3H_5^- -Ion durch den Einfluß des Lithium-Ions nicht mehr planar [19] sondern erheblich deformiert.

Neuindizierung von Röntgenbeugungsdiagrammen des KCH_3

Die hier mitgeteilten Ergebnisse machen eine Neuindizierung der früheren Röntgendaten (hexagonale Indizierung, 290 K) [4] erforderlich. Mit den Parametern a 428.1, b 740.3, c 821.1 pm (orthorhombischen Zelle) ist eine gute Anpassung zu erreichen. Natürlich werden jetzt die meisten zusätzlichen Reflexe wegen zu geringer

Intensität nicht beobachtet, da sie durch Beiträge der nur schwach streuenden H-Atome zustandekommen.

Neue Indiz. <i>hkl</i>	alte Indiz. <i>hk·l</i>	d_c	d_o	I_o	I_c
011	–	5.498	–	–	0.1
002	00.2	4.106	4.145	13	14
110/020	10.0	3.705	3.721	53	63
012	–	3.590	3.611 sh	–	2
111/021	10.1	3.377	3.395	14	11
112/022	10.2	2.750	2.763	100	100
113/023	10.3	2.201	2.209	2	2
200/130	11.0	2.138	2.145	22	22
004	00.4	2.053	2.062	5	6
014	–	1.978	1.964	1	1
202/132	11.2	1.897	1.903	8	11
220/104/040	20.0	1.852	1.856	6	8
221/041	20.1	1.807	1.802	9	10
114/024	10.4	1.796			
222/042	20.2	1.688	1.692	10	11
204/134	11.4	1.481	1.485	5	7
310/240/150	21.0	1.400	1.398	2	3
224/044	20.4	1.375	1.378	2	3
006	00.6	1.369			
312/242/152	21.2	1.325	1.327	4	7
330/060	30.0	1.235	1.235	1	1
332/062	30.2	1.182	1.182	1	1

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme von IR-Spektren des äußerst reaktionsfähigen Methylkaliums ist problematisch. Einbettungen in KBr waren völlig zersetzungsfrei nicht herstellbar, auch wenn dieses vorher mehrere Stunden bei 200 °C i.Vak. getrocknet wurde. Es wurden KBr-Preßlinge von KCH_3 und KCD_3 mit einem FT-IR-Spektrometer (Digilab FTS 14) untersucht. Obgleich alle Manipulationen unter weitestgehendem Ar-Schutz ausgeführt wurden, waren Zersetzungen nicht ganz zu vermeiden. Zusätzlich wurden sowohl bei KCH_3 als auch KCD_3 teilweise identische Bandenmuster festgestellt, welche zweifellos von den oben genannten amorphen 'Butoxid-haltigen Verunreinigungen herrühren.

Die KCD_3 -Proben zeigen im Bereich der $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingungen drei etwa gleich intensive Banden bei 1990, 2098 und 2135 cm^{-1} [8a]; sie wurden früher auch bei Nujol-Einbettungen [8b] beobachtet (1990, 2090 und 2140 cm^{-1}). Da bei C_{3v} -Symmetrie nur zwei Banden ($A_1 + E$) zu erwarten sind, muß das Auftreten von drei Banden auf die im Gitter vorliegende niedrigere Lagesymmetrie (C_s) zurückgeführt werden. Dadurch erfolgt eine Aufspaltung der entarteten Schwingung der Rasse E. Eine andere Erklärung für die erhöhte Bandenzahl durch uneinheitliche Deuterierung (CD_2H , CDH_2) kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung und anderen Untersuchungen ausgeschlossen werden. So konnte durch Freigabe des D-Streufaktors bei der Strukturverfeinerung festgestellt werden, daß der Deuterierungsgrad von KCD_3 größer als 96.5% ist.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten mit gut getrockneten Lösungsmitteln und unter Inertgasschutz (Ar).

Darstellung von CD_3Cl aus CD_3OD

CD_3OD (99.7%, Fa. Uvasol) wurde in zwei Stufen, zunächst mit $POCl_3$, dann mit PCl_5 in CD_3Cl überführt. Dieses Verfahren wurde gewählt, da die direkte Umsetzung mit PCl_5 sehr lebhaft und daher nicht gut kontrollierbar verläuft.

CD_3OD (25 ml, 0.62 mol) wird unter Rühren und im Verlauf von etwa 2 h zu $POCl_3$ (125 ml, 1.36 mol) zugetropft, wobei größere Mengen an HCl-Gas entstehen. Zur Vervollständigung der Reaktion tropft man das Reaktionsgemisch anschließend langsam zu PCl_5 (170 g, 0.83 mol), welches sich in einem 500 ml-Rundkolben befindet. Dieser Kolben ist über einen Kühler mit zwei entgegengeschalteten Waschflaschen verbunden, deren erste zur HCl-Absorption mit Wasser beschickt ist. Es schließt sich eine Kühlfalle ($-78^\circ C$) zur Auskondensation des Produkts an. Nach beendeter Zugabe erhitzt man den Inhalt des Rundkolbens langsam bis zum Sieden (insges. etwa 2 h), läßt abkühlen und treibt schließlich restliches in der Apparatur befindliches CD_3Cl mittels eines Inertgasstroms in die Kühlfalle. Das Produkt (Ausbeute 82%) wird anschließend über ein Trockenrohr ($CaCl_2$) in ein besonderes Vorratsgefäß einkondensiert, welches eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur (Gasdruck 5 bar) erlaubt.

Dieses Druckgefäß (Fig. 5) besteht aus einem 15 cm langen Unterteil aus spannungsfreiem Glas (Wandstärke 4 mm). Sein verdicktes Oberteil besitzt einen konischen Planschliff von 40 mm Außendurchmesser. Eine dazu passende Messingkappe mit Ventil kann damit unter Verwendung eines Teflon-Dichtungsringes und eines Metallflansches (Fa. Quickfit) gasdicht verschraubt werden. Das Gefäß hat sich für Drücke bis 7 bar bewährt. Es ist daher darauf zu achten, daß z. B. kein HCl oder Ar einkondensiert wird.

Darstellung von $LiCD_3$ (chloridhaltig)

$LiCD_3$ erhält man in bekannter Weise [20] durch Einleiten von CD_3Cl in die lebhaft gerührte Suspension von kleinen Li-Stücken in Diethylether. Das durch Eindampfen des Filtrats bei verm. Druck gewonnene Produkt enthält stets auch LiCl (5 mol% im von uns untersuchten Präparat) und muß für die Darstellung von KCD_3 davon befreit werden.

Darstellung von $Hg(CD_3)_2$ und von $LiCD_3$ (chloridfrei)

Ogleich bei dem hier beschriebenen Verfahren ein weitgehend geschlossenes System vorliegt, müssen wegen der hohen Toxizität des Dimethylquecksilbers alle Vorsichtsmaßnahmen berücksichtigt werden.

In einem 250 ml-Stickstoffkolben suspendiert man 6.2 g (0.25 mol) chloridhaltiges $LiCD_3$ in 115 ml Diethylether und kühlt auf $-78^\circ C$ ab. Sodann fügt aus einem Schlenkrohr (über einen flexiblen Adapter) portionsweise getrocknetes $HgCl_2$ (insges. 30.9 g, 0.11 mol) hinzu. Man erwärmt langsam unter Rühren auf Raumtemperatur und rührt noch weitere 3 h lang bei $20^\circ C$. Unter zeitweiligem erneuten Kühlen auf $-78^\circ C$ (zur Verringerung der Flüchtigkeit von $Hg(CD_3)_2$) verbindet man den Kolben über eine Brücke mit einem zweiten 250 ml fassenden Stickstoff-

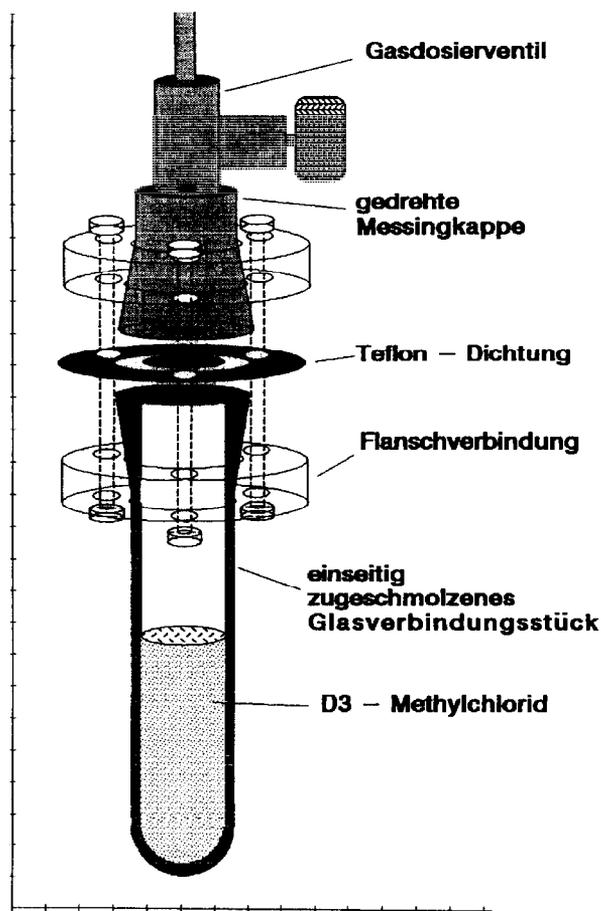


Fig. 5. Druckgefäß zur Aufbewahrung flüchtiger Verbindungen (bis maximal 7 bar).

kolben, in dem sich ca. 4.5 g (0.65 mol) Li-Stückchen und mehrere Magnetrührstäbchen befinden. In diesen auf -195°C gekühlten Kolben destilliert man nun das $\text{Hg}(\text{CD}_3)_2$ -Ether-Gemisch. Nach Trockenwerden des Inhalts im Reaktionskolben wird dessen (Öl-) Badtemperatur langsam auf $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ erhöht, wobei bei etwa 120°C nochmals größere Produktmengen übergehen. Wenn bei ca. 150°C im Gasraum glänzende Plättchen von $\text{Hg}(\text{CD}_3)\text{Cl}$ erscheinen, unterbricht man sofort und verhindert deren Übertritt durch den Luftkühler, indem man Ar über den Auffangkolben einleitet und das Heizbad entfernt.

Nun ersetzt man die Destillationsbrücke am Auffangkolben durch eine Glasverbindung, deren oberes Ende mit einer Ar-Zuleitung und einem Hg-Überdruckventil verbunden ist. Nach 24-stündigem lebhaften Rühren des tiefschwarzen Reaktionsgemisches bei Raumtemp. läßt man das schwarze Li-Amalgam und überschüssiges Li absitzen und filtriert. Das Filtrat enthält Hg- und Cl-freies Methylithium. (Ausb. 3.7 g; 68% bezogen auf HgCl_2). Den schwarzen Rückstand zersetzt man mittels eines Methanol-Ether-Gemisches.

Darstellung von KCD_3 [4]

Man gibt die Lösung/Suspension von 5.5 g (0.05 mol) gut getrocknetem Kalium-

'butoxid mit 55 ml Diethylether in einen 250 ml-Kolben mit Inertgaszuleitung und kühlt auf 0 °C ab. Unter Rühren pipettiert man hierzu innerhalb von 5 min die Lösung von 1.2 g (0.05 mol) LiCD₃ in etwa 25 ml Ether. Die Transmetallation ist daran zu erkennen, daß sich das anfangs grobkristalline KO^tBu beim Rühren in einen flockigen Niederschlag verwandelt. Nach 30-minütigem Rühren filtriert man das Produkt unter Lichtausschluß und Eiskühlung durch eine feinporige Fritte ab, was bis zu 2 h beanspruchen kann. Anschließend trocknet man bei 20 °C u. verm. Druck. Ausb. 2.0 g (73%) KCD₃ (57.14). Gef.: molares K/Li-Verhältnis 4.5, C/D-Verhältnis 2.75. Das äußerst pyrophore Produkt sollte unter Kühlung bei Lichtausschluß gelagert werden.

Die beschriebene Präparationstechnik mit gegenüber früher [4] wesentlich geringeren Lösungsmittelmengen erlaubt eine raschere Darstellung bei gleicher oder besserer Produktqualität.

Dank

Wir danken dem ILL für die Ermöglichung der Neutronenbeugungsuntersuchungen und Herrn Dipl. Chem. O. Weller (Univ. Hamburg) für Hilfe bei der massenspektrometrischen Reinheitsprüfung von CD₃Cl. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen durch Sachmittel zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 U. Schümann und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 584.
- 2 (a) E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 197; (b) E. Weiss und G. Hencken, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 265.
- 3 E. Weiss, G. Saueremann und G. Thirase, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 74.
- 4 (a) E. Weiss und G. Saueremann, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 265; (b) E. Weiss und G. Saueremann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 123.
- 5 E. Weiss und H. Köster, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 717.
- 6 A.W. Hewat und C. Riekel, *Acta Cryst.*, A35 (1979) 569.
- 7 (a) Ch. Schade und P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1988) 169 u. dort zit. Lit; (b) F. Driessler, R. Ahlrichs, V. Staemmler und W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, 30 (1973) 315; (c) D.S. Marynick und D.A. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 74 (1977) 410; (d) G.W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 3 (1982) 363; (e) F. Bernardi, A. Mangini, G. Tonachini, P. Vivarelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1985) 111; (f) J. Kalcher und R. Janoschek, *Chem. Phys.*, 104 (1986) 251; (g) G.B. Ellison, P.C. Engelking und W.C. Lineberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2556.
- 8 (a) Th. Lambertsen, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1988; (b) B. Schubert, Dissertation, Univ. Hamburg 1982.
- 9 Strukturzeichnungen mittels SCHAKAL, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, E. Keller, Univ. Freiburg, FRG.
- 10 H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- 11 Intern. Tables for Crystallogr., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1983.
- 12 L. Koester und H. Rauch, *Recommended Values of Neutron Scattering Lengths*, IAEA Rep. No. 2517/RB, IAEA, Wien (1983).
- 13 J.K. Cockcroft: PROFIL, a Rietveld refinement program with chemical constraints, Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich).
- 14 Spektroskopischer Wert für ND₃, vgl. *Comprehensive Inorg. Chem.* Vol. 2, p. 209, Pergamon Press, Oxford, 1973. - Eine Neutronenbeugungsuntersuchung an ND₃-Pulver bei 2 K ergab einen D-N-D-Winkel von 107.5° [6].

- 15 (a) F.P. Reding und D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 19 (1950) 594; (b) F.P. Reding und D.F. Hornig, *ibid.*, 22 (1954) 1926.
- 16 (a) W. Setzer und P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 353; (b) C. Schade und P.v.R. Schleyer, *ibid.*, 27 (1988) 168 u. dort zit. Lit.
- 17 J.J. Brooks und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7333;
- 18 H. Köster und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 273.
- 19 U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich und W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 299.
- 20 K. Ziegler und H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.*, 479 (1930) 135.