

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXIX¹⁾Darstellung und Kristallstruktur von Methylnatrium mit variablen Methylolithium-Gehalten, Verbindungen mit $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ - und $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten

Erwin Weiss*, Gerhard Sauermann und Georg Thirase

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 2. April 1982

Methylnatrium wurde durch Umsetzung von Methylolithium mit Natrium-*tert*-butoxid erhalten. Je nach den Reaktionsbedingungen enthalten die Präparate variable Mengen an Methylolithium ($\text{Na} : \text{Li}$ -Atomverhältnis ca. 36:1 bis 3:1). Ihre Kristallstrukturen konnten aus Pulverdiagrammen ermittelt werden. Alle Präparate haben eine kubische Elementarzelle ($a = 2020 \text{ pm}$, Raumgruppe $F\bar{4}3c$) mit 24 $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Einheiten. Ihre Geometrie ist analog der von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ mit den Abständen $\text{Na} - \text{Na}$ 312, 318, $\text{Na} - \text{C}$ 258, 264 und $\text{Na} - \text{C}$ 276 pm zwischen benachbarten Tetrameren. Infolge ihrer speziellen gegenseitigen Anordnung entstehen 8 große Hohlräume, welche $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten bis zu einem maximalen Verhältnis $(\text{CH}_3\text{Na})_4 : (\text{CH}_3\text{Li})_4 = 3 : 1$ einschließen können. – Die Bindung in den $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Gruppen entspricht noch weitgehend der von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ mit stärker polarisierten Na_3C -Vierzentrenbindungen. Die IR-Spektren von $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ und $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ werden diskutiert.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXIX¹⁾Preparation and Crystal Structure of Methylsodium with Variable Methylolithium Content, Compounds with $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ and $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ Units

Methylsodium has been prepared by the reaction of methylolithium with sodium *tert*-butoxide. Depending upon the reaction conditions the preparations contain variable amounts of methylolithium ($\text{Na} : \text{Li}$ atomic ratio ca. 36:1 to 3:1). Their crystal structures could be determined from powder diagrams. All preparations have a cubic unit cell ($a = 2020 \text{ pm}$, space group $F\bar{4}3c$) with 24 $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ units. Their geometry is analogous to that of $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ with distances $\text{Na} - \text{Na}$ 312, 318, $\text{Na} - \text{C}$ 258, 264, and $\text{Na} - \text{C}$ 276 pm between adjacent tetramers. Due to their mutual arrangement 8 large cavities are formed which can incorporate $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ units up to a maximum ratio of $(\text{CH}_3\text{Na})_4 : (\text{CH}_3\text{Li})_4 = 3 : 1$. – The bonding within the $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ groups resembles largely to that of $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ with more strongly polarized Na_3C four-center bonds. The IR spectra of $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ and $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ are discussed.

In vorhergehenden Untersuchungen konnten wir die Kristallstrukturen aller Methylalkaliverbindungen $\text{CH}_3\text{M} = \text{Li}^{2,3)}, \text{K}^4), \text{Rb}^5), \text{Cs}^5)$ mit Ausnahme des Methylnatriums aufklären. Während CH_3Li sowohl im festen Zustand als auch in THF- und Ether-Lösung⁶⁾ vierfach assoziiert auftritt, bilden die stärker polaren Methyle des K, Rb und Cs

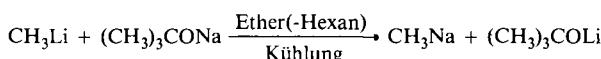
Gitter mit isolierten Methyl-Anionen und Alkali-Kationen (NiAs-Typ). Auch Ethylnatrium⁷⁾ zeigt im festen Zustand keine Assoziatbildung. Stäbchenförmige $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Na}$ -Gruppen mit antiparalleler Anordnung bauen Doppelschichten auf, in deren inneren Teil die Na-Ionen eingelagert sind.

Die Strukturaufklärung des Methylnatriums war daher von besonderem Interesse und konnte nach früheren Teilergebnissen⁷⁻¹⁰⁾ nunmehr gelöst werden. Aus Pulveraufnahmen von Präparaten mit variablen CH_3Li -Gehalten (Na : Li-Atomverhältnis 36:1 bis ca. 3:1) ließ sich die Vermutung von $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Assozianten bestätigen. Die gegenseitige Anordnung dieser Einheiten im Kristall ist jedoch wesentlich komplizierter als im Fall des Methylolithiums.

Darstellung von Methylnatrium

Voraussetzung für die röntgenographischen Untersuchungen war zunächst eine Darstellungsmethode für reines Methylnatrium. Das von Schlenk und Holtz¹¹⁾ beschriebene Verfahren der Umsetzung von Natrium mit Dimethylquecksilber in Petrolether erwies sich auch mit mannigfachen Variationen für diese Zwecke als völlig unbrauchbar. Zahlreiche Versuche ergaben stets nur stark von Natriumamalgam durchsetzte dunkel gefärbte Produkte⁹⁾. Auch alle Versuche der Umsetzung von Methylchlorid mit feindispersiertem Natrium führten nicht zum Ziel.

Wir fanden schließlich eine einfache Darstellungsweise in der Umsetzung von Methylolithium mit Natrium-*tert*-butoxid, entsprechend der Reaktionsgleichung:



In Ether ist Methylnatrium die einzige¹²⁾ schwerlösliche Verbindung des Systems und kann nach Abfiltrieren als farblose, feinkristalline und an der Luft außerordentlich selbstentzündliche Verbindung isoliert werden.

Bei den anfänglichen Versuchen wurden noch Ether-Hexan-Gemische bei -40°C verwendet⁹⁾, um eine Zersetzung des Methylnatriums durch Ether möglichst auszuschließen. Diese Versuche lieferten Präparate mit einem relativ hohen Gehalt an Methylolithium (Na : Li-Atomverhältnis bis ca. 3:1).

Spätere Versuche¹⁰⁾ zeigten, daß eine Umsetzung auch in reinem Diethylether bis ca. $+3^\circ\text{C}$ ohne Zersetzung möglich ist und sogar Li-ärmere Produkte (Na : Li-Atomverhältnis 18:1 bis 36:1) ergibt. Nach der röntgenographischen Strukturaufklärung werden dabei $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten in große Hohlräume des $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Wirtsgitters eingebaut.

Die für die Umsetzung benötigten Methylolithium-Lösungen wurden zunächst salzfrei aus Dimethylquecksilber und Lithium-Band in Diethylether dargestellt^{3,13)}. Es eignen sich aber auch die etwa 10 Gew.-% LiCl enthaltenden Etherlösungen, welche man einfacher aus Methylchlorid und Lithium gewinnt^{14,3)}. Bei Zugabe von Natrium-*tert*-butoxid entsteht hieraus sofort das in Ether noch schwerer lösliche NaCl, welches somit weitgehend fraktionierend ausgefällt werden kann, indem man anfangs eine dem LiCl entsprechende Menge Natrium-*tert*-butoxid zufügt. Aus dem Filtrat kann dann ein nur noch etwa 4% NaCl enthaltendes Methylnatrium ausgefällt werden. Hieraus ergibt sich

eine einfache und kostengünstige Darstellungsmethode für Methylnatrium unter Vermeidung des giftigen Dimethylquecksilbers. Die Präparate sind farblos, färben sich im Tageslicht jedoch blau.

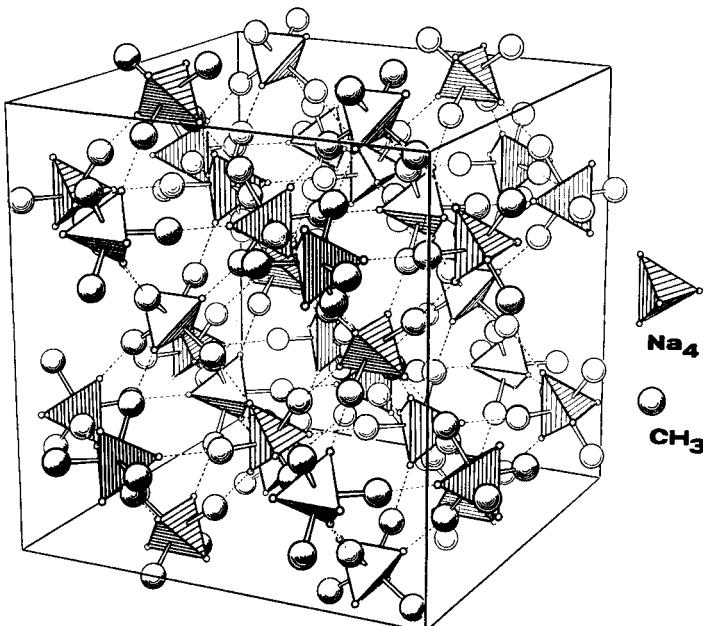
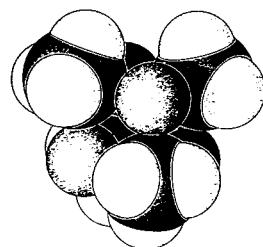
Röntgenographische Untersuchungen*)

Die beschriebenen Darstellungsmethoden liefern nur feinkristalline Präparate, was die röntgenographische Strukturbestimmung sehr erschwerte. Die Beugungsdiagramme waren zwar eindeutig kubisch-flächenzentriert indizierbar, ergaben jedoch eine sehr große Elementarzelle mit $a = 2020(5)$ pm¹⁵⁾. Mit den beobachteten zusätzlichen Auslöschen (hhl nur mit $l = 2n$ vorhanden) kommen die Raumgruppen $F\bar{4}3c$ oder $Fm\bar{3}c$ in Frage, wovon $Fm\bar{3}c$ ausgeschlossen werden konnte. Alle Strukturüberlegungen in der Raumgruppe $F\bar{4}3c$ führten zu tetrameren Assoziaten, doch bestand lange Zeit Unklarheit hinsichtlich ihrer Anordnung und selbst ihrer Anzahl.

In der Raumgruppe $F\bar{4}3c$ können 96 CH_3Na -Einheiten auf allgemeinen Lagen (x, y, z für Na und C) und weitere 32 Einheiten auf speziellen Lagen (x, x, x) untergebracht werden. Intensitätsrechnungen nach dem Trial- und Error-Verfahren unter Annahme eines derartigen Modells mit $24 + 8 (\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Gruppen ergaben zwar eine grobe Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten, ließen sich jedoch nicht weiter verfeinern. Als weitere Komplikation zeigten die Röntgenaufnahmen verschiedener Präparate bei gleichen Beugungswinkeln z. T. sehr unterschiedliche Intensitäten. Dies gilt besonders für Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln, z. B. 200, 220, 222. Die Erkenntnis, daß die speziellen 32-zähligen Lagen entweder vakant oder teilweise bzw. völlig durch $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Assoziate besetzt werden können, erklärte schließlich alle Befunde und lieferte sehr befriedigende Ergebnisse bei den Verfeinerungsrechnungen.

Demnach enthält die Elementarzelle ein Gerüst aus 24 $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Gruppen (Abb. 1). Jedes Tetramere besitzt nahezu ideale T_d -Symmetrie (Abb. 2). Die Atomparameter, sogar diejenigen der H-Atome, ließen sich aus den Intensitäten der möglichst Li-armen Präparate bestimmen. Hierfür konnten 77 Reflexe bzw. Reflexgruppen ausgewertet werden. Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹⁶⁾ ergaben eine Anordnung der Na_4 - (und C_4)-Tetraeder mit jeweils zwei der sechs Tetraederkanten parallel zu Würfelkanten der Zelle (Abb. 1). Durch diese spezielle Orientierung entstehen besonders kurze Abstände (276 pm) zwischen Na- und C-Atomen benachbarter $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Gruppen (punktierte Linien in Abb. 1). Einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau zeigt auch Methylolithium³⁾, doch sind hier alle $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Tetraeder andersartig und einheitlich orientiert. Die kompliziertere $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Struktur hat eine auffallend geringe Dichte ($\rho_{\text{rönig.}} = 0.735 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, vgl. $\rho(\text{CH}_3\text{Li}) = 0.769 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ³⁾, sie besitzt nämlich große Hohlräume, welche ganze $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten – jedoch nicht $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ – aufnehmen können. Es ist nicht auszuschließen, daß ein minimaler $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Gehalt zur Stabilisierung dieser Methylnatrium-Struktur erforderlich ist. Die geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit der Verbindung kann auf die zusätzlich zwischen den Tetrameren wirksamen Anziehungskräfte zurückgeführt werden. Hier liegen ganz entsprechende Verhältnisse wie in Methylolithium³⁾ vor.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50178, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Anordnung der $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Einheiten in der ElementarzelleAbb. 2. $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Einheit (SCHAKAL-Zeichnung mit Na-Radius 115 pm)

Tab. 1 enthält die Netzebenenabstände und Intensitäten. Die Intensitäten I_c berechnen sich mit folgenden Parametern:

Na:	$x = 0.25$,	$y = 0.1714(5)$,	$z = 0.0537(5)$,	$B = 2.6$;
C:	$x = 0.1474(10)$,	$y = 0.25$,	$z = 0.0717(10)$,	$B = 1.9$;
H(1):	$x = 0.164(15)$,	$y = 0.25$,	$z = 0.118(15)$,	$B = 4.0$;
H(2):	$x = 0.123(15)$,	$y = 0.204(15)$,	$z = 0.079(15)$,	$B = 4.0$;
H(3):	$x = 0.123(15)$,	$y = 0.296(15)$,	$z = 0.079(15)$,	$B = 4.0$

Es wurden isotrope Temperaturfaktoren ($T = \exp[-B \sin \Theta / \lambda]$) und Atomformfaktoren für Na^0 , C_{val} , H^{17} verwendet. Die LSQ-Rechnungen wurden bei $R = \sum (|I_o - I_c|) / \sum I_o = 0.126$ beendet. Dabei blieb der erste Reflex 200 unberücksichtigt, da er wegen $I_{200} = 0.27 \sum I_o$ die Atomlagen zu stark beeinflusst.

Tab. 1. Netzebenenabstände und Intensitäten für $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ und $(\text{CH}_3\text{Na})_4 \cdot (\text{CH}_3\text{Li})_4$ (3/1)

hkl	d_c (pm)	$(\text{CH}_3\text{Na})_4$			$(\text{CH}_3\text{Na})_4 \cdot (\text{CH}_3\text{Li})_4$ (3/1)		
		d_o (pm)	I_c	I_o	I_c	I_o	
200	1010.00	1022	118	>100	22.3	25	
220	714.18	721	63	60	15.6	20	
222	583.12	587	44.8	64	102.7	100	
400	505.00	508	4.8	6.4	5.2	11	
420	451.51	453	6.8	7.7	6.7	13	
422	412.33	413	1.2	1.9	4.6	5.6	
440	357.09	358.4	7.5	8.3	7.1	8.8	
531	341.44	342.4	9.1	6.0	9.5	135.7	} 36
442/600	336.67	337.7	17.9	18.1	26.2	35.7	
620	319.79	320.4	1.9	1.3	0.5	1	
622	304.53	305.3	9.9	10.5	10.0	10.4	
444	291.56	291	0.2	0.5	0.7		
640	280.12	280.7	10.6	12.0	10.8	8.4	
642	269.41	270.4	7.4	7.7	8.1	6.6	
731	262.98	263.2	2.7	2.7	2.7	2.9	
800	252.50	252.1	0.2	0.5	1.6	0.2	
644/820	244.96	245.4	11.9	13.8	6.6	14.9	
660/822	238.06	238.4	8.3	11.5	9.3	10.7	
751	237.35	237.6	20.6	22.7	20.0	21.6	} 27.6
662	231.71	233.5	20.6	22.7	20.0	21.6	
840	225.84	226.1	4.6	5.9	4.4	5.1	
753	221.72	221.9	12.7	14.6	12.5	14.3	} 14.8
842	220.40	220.5	1.9	1.6	1.8	1.6	
664	215.33	215.5	7.1	10.5	7.4	8.3	
931	211.75	211.9	6.5	9.0	6.3	7.1	
844	206.17	206.2	0.9	1.3	0.9	-	
10-00/860	202.00	202.5	9.4	11.4	13.3	9.8	
10-20/862	198.98	198.2	9.0	9.2	11.3	8.8	
951	195.28	194.5	0.1	1.1	0.4	0.2	
666/10-22	194.37	194.5	5.0	5.1	4.3	3.9	4.1
953	188.37	187.6	0.8	2.1	2.0	0.8	2.4
10-42/864	187.50	-	-	-	0.6	1.1	
10-42	184.40	178.54	178.5	2.0	1.6	1.6	1.3
880	-	-	-	-	0.6	-	
11-31/971	176.49	176.3	1.7	2.4	1.8	1.6	2.2
10-44/882	175.82	-	-	-	0.6	0.4	2.0
10-50/866	173.23	173.1	0.2	0.3	0.3	0.4	0.9
973	171.33	170.5	0.6	0.8	1.1	0.4	0.5
10-62	170.32	-	-	-	2.2	2.2	2.9
12-00/894	168.33	168.37	2.8	2.5	2.2	2.2	-
11-51	166.61	-	0.0	0.5	0.0	-	-
12-20	165.04	166.1	0.2	0.5	0.0	-	-
10-11/12-22	163.70	164.8	5.0	5.1	5.3	4.6	
10-53/975	162.25	162.2	1.5	1.8	1.4	1.6	
12-40	159.76	-	0.0	-	0.0	-	-
886/12-42/	157.74	157.7	2.8	2.2	3.7	2.2	
10-80	155.85	155.8	0.7	0.5	0.3	0.2	
11-71	154.47	154.1	0.1	1.8	0.1	1.4	0.8
10-66	154.02	-	-	-	0.1	-	-
12-44	152.26	152.5	0.0	0.1	0.1	-	-
10-11/13-31	150.58	150.8	1.1	1.5	1.5	2.2	1.8
10-84/12-60	150.56	150.8	0.8	2.5	2.1	0.7	-
12-62	148.92	148.8	0.5	-	1.1	0.5	0.2
888	145.78	145.9	0.5	0.3	0.3	0.4	-
11-75/13-51	144.56	144.6	2.2	2.7	2.0	2.0	2.8
14-00/12-64	144.29	-	0.5	2.7	0.4	2.4	-
10-10/0/10-86/	-	-	-	-	-	-	-
14-20	142.84	142.8	1.7	1.5	2.0	1.2	
13-53/11-91	141.78	141.6	0.8	1.6	0.7	1.4	2.1
10-10-2/14-22	141.4	-	-	-	0.2	-	-
12-40	140.06	140.0	0.3	0.2	0.2	-	-
11-93	139.06	138.80	1.0	1.6	1.2	0.8	0.9
14-40/12-82	138.73	-	0.6	0.6	0.8	0.8	-
10-10-4/12-66/	-	-	-	-	-	-	-
14-42	137.44	137.2	0.2	0.2	0.1	-	-
13-74	136.50	136.4	1.5	1.2	1.3	1.1	
12-84	134.97	-	0.0	-	0.1	-	-
11-95/13-73	134.07	-	0.0	-	0.0	0.2	0.1
10-10-14/14-44	133.79	133.6	0.0	0.3	0.0	0.1	0.3
12-60	132.62	-	0.0	-	0.0	0.1	-
15-31	131.77	132.0	0.0	0.3	1.3	0.1	0.3
10-10-6/14-62	131.49	132.0	0.3	-	0.3	-	-
13-75	129.58	129.3	2.7	4.3	3.7	2.5	3.5
12-00/12-86	128.52	128.27	-	0.0	-	0.0	-
14-64/12-10-2	-	-	-	-	-	-	-
11-97/13-91	-	-	-	-	-	-	-
15-51	127.50	127.5	1.6	2.2	1.3	1.2	-
16-00	126.25	-	0.4	-	0.4	-	-
13-93/15-53	125.52	125.4	1.2	1.8	1.4	1.0	1.2
12-10-4/14-80/	-	-	0.6	-	0.4	1.4	-
16-20	125.28	-	-	-	0.0	-	-
10-10-8/14-82/	-	-	-	-	-	-	-
14-62	124.32	124.2	0.5	0.4	0.6	0.3	-
14-66	123.39	-	0.1	-	0.1	-	-
12-88/16-40	122.48	-	0.0	-	0.0	-	-
13-95/15-71	121.81	121.7	0.5	0.7	0.8	0.5	0.6
14-64/16-42	121.59	-	-	-	-	-	-
12-10-6	120.72	120.6	0.3	0.6	0.5	0.5	0.9
15-73	120.06	120.0	0.6	0.5	0.5	0.5	-
16-44/12-12-0	119.03	-	0.0	-	0.1	-	-
13-11-2/16-50	118.41	118.1	0.0	0.8	0.5	0.2	0.6
14-86/16-52/	118.21	-	0.8	-	0.5	0.7	-
14-10-0	117.41	117.2	0.4	0.5	0.3	1.5	1.2
13-11-3/13-97/	116.82	116.7	1.3	1.3	0.9	1.1	-
15-75/17-51	116.52	116.0	0.0	-	0.1	-	-
10-10-0/14-10-2	116.2	-	-	-	-	-	-
12-12-4	115.85	-	0.0	-	-	-	-
15-91	115.29	-	0.0	-	-	-	-
12-10-8/16-64	115.10	114.9	0.4	0.3	-	-	-
14-10-0/16-64	114.50	-	0.0	-	-	-	-
13-11-5/15-93/	113.81	113.8	1.0	0.8	-	-	-
17-51	113.81	112.7	0.1	0.1	-	-	-
16-80	112.92	-	-	-	-	-	-

In Tab. 2 sind die Atomabstände und Winkel mit geschätzten Standardabweichungen aufgeführt.

Innerhalb jedes Tetrameren betragen die Na – Na-Abstände 312 und 318 pm sowie die Na – C-Abstände 258 und 264 pm. Die $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Einheiten haben also nahezu ideale T_d -Symmetrie, Abweichungen davon beruhen wohl im wesentlichen auf Meßfehlern.

Tab. 2. Abstände und Winkel in $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Na – Na	312(3); 318(3) pm	H(1) – C – H(2)	92(20) °
Na – C	258(4); 264(4)	H(1) – C – H(3)	92(20)
Na _t – C _{II} ^{*)}	276(4)	H(2) – C – H(3)	122(20)
C – H(1)	99(20)		
C – H(2)	106(20)		
C – H(3)	106(20)		

^{*)} Die durch Indizes I und II gekennzeichneten Atome gehören zu verschiedenen, benachbarten Tetrameren; Angaben ohne Indizes beziehen sich auf zum gleichen Tetrameren gehörende Atome.

Bisher sind nur wenige Na – C-Abstände bekannt, nämlich in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ (268(10), 263(10) pm)⁷⁾, $\text{HC} \equiv \text{CNa}$ (249(5) pm)¹⁸⁾, $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CNa}$ (237(15) pm)¹⁸⁾, C_2Na_2 (262 bis 277 pm)^{18a)}, $\text{Ph}_3\text{CNa} \cdot \text{tmeda}$ (268, 288 – 309 pm)¹⁹⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 285 – 296²⁰⁾, 270 – 284²¹⁾ pm. Die für $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ gefundenen Werte entsprechen den Erwartungen und sind die bisher genauesten Werte für Natriumalkyle.

Naturgemäß sind H-Lagen nur mit geringer Genauigkeit aus Pulverdaten bestimmbar. Die hier vorliegende hohe Punktlagen-Symmetrie ergibt jedoch recht befriedigende Werte. Mit Sicherheit stehen die CH_3 -Gruppen „auf Lücke“ zu drei benachbarten Na-Atomen.

Ein gleichartiges Ergebnis wurde röntgenographisch auch für $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ gefunden, obgleich nach theoretischen Berechnungen für die isolierte $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheit eine Konfiguration mit verdeckten Atomlagen (eclipsed) energetisch bevorzugt sein sollte.

$(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -($\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Mischkristalle

Der Einbau von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ in die Hohlräume des $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Wirtsgitters ist bis zu einem maximalen Verhältnis 3:1 möglich (Abb. 3). Jede $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheit ist dabei oktaedrisch von sechs $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Gruppen umgeben. Wie im experimentellen Teil beschrieben, werden diese Li-reichen Präparate im Lösungsmittelsystem Ether/Hexan erhalten.

Röntgenographisch wirkt sich der Einbau von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ praktisch nur auf die Reflexintensitäten aus, das Gitter erleidet dabei keine merkliche Aufweitung. Von den Intensitätsveränderungen sind besonders die Reflexe 200, 220 und 222 betroffen (Intensitätsfolge > 100, 60, 64 in Li-freien und 25, 20, 100 in Li-reichen Präparaten).

Intensitätsrechnungen wurden für einen Mischkristall mit einem Na:Li-Verhältnis 3:1 durchgeführt (Tab. 1) und dabei für das Wirtsgitter die vorstehend beschriebenen 96-zähligen CH_3Na -Atomlagen übernommen. In der Raumgruppe $F\bar{4}3c$ stehen dann für CH_3Li spezielle Lagen zur Verfügung (x, x, x für Li und C, x, x, z für H), welche $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten mit idealer T_d -Symmetrie und der in Abb. 3 dargestellten einheitlichen Orientierung entsprechen. Mit plausiblen Li – Li- (256), Li – C- (227) und C – H- (98 pm)-Abständen ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten ($R = 0.21$ mit $x_{\text{Li}} = -0.0448$, $x_{\text{C}} = 0.0642$, $x_{\text{H}} = y_{\text{H}} = 0.0534$, $z_{\text{H}} = 0.1104$, für $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ $B(\text{Na}) = 3.3$, $B(\text{C}) = 2.8$, $B(\text{H}) = 4.8$, für

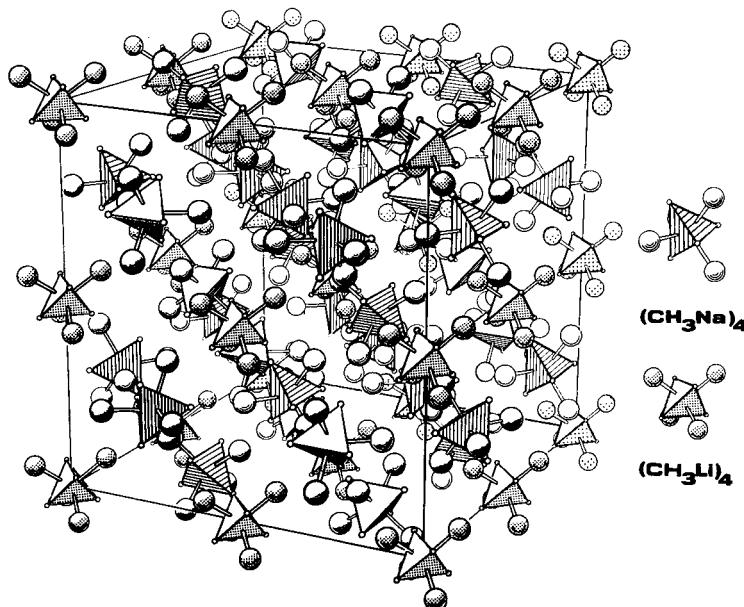


Abb. 3. $(\text{CH}_3\text{Na})_4\text{-(CH}_3\text{Li})_4$ -Mischkristall (3:1)

$(\text{CH}_3\text{Li})_4 B(\text{Li}) = B(\text{C}) = B(\text{H}) = 5.0$; Reflex 200 bei der Berechnung von R nicht berücksichtigt). Dabei ist eine Fehlordnung der $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Gruppen nicht auszuschließen. Z. B. könnte die Hälfte der $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Gruppen statistisch so orientiert sein, daß ihre Li_4 -Tetraeder invertierte Lagen gegenüber den ursprünglichen besetzen (also $x_{\text{Li}} = +0.0448$, $x_{\text{C}} = -0.0642$ usw.). Eine Entscheidung ließ sich nicht mit Sicherheit treffen, beide Modelle ergeben ähnliche Reflexintensitäten.

Für den $(\text{CH}_3\text{Na})_4\text{-(CH}_3\text{Li})_4$ -Mischkristall (3:1) beträgt die röntgenographische Dichte $\rho = 0.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, was dem erwarteten Wert entspricht.

Zur Bindung in den Alkalialkylen

Seit unserer Veröffentlichung³⁾ über die Kristall- und Elektronenstruktur des tetrameren Methyllithiums und den vorhergehenden Untersuchungen an Ethyllithium^{22,23)} und *tert*-Butyllithium²⁴⁾ wurde die Bindung in den Lithiumalkylen immer wieder diskutiert. Dabei konnten die ursprünglich vorgeschlagenen Li_3C -Vierzentrenbindungen durch genauere Berechnungen erhärtet und verfeinert werden (vgl. Lit.^{25,26)} und dort zit. Lit.). Zwar könnten die experimentell gefundenen Strukturen grundsätzlich auch mit einem rein ionischen Modell (z. B. Li^+ und CH_3^-) erklärt werden²⁷⁾, mehrheitlich wird jedoch die Li-C -Bindung als wenigstens partiell kovalent aufgefaßt. Li-Li -Bindungen sind dabei von geringerer Bedeutung als ursprünglich angenommen wurde. Damit in Übereinstimmung befinden sich die Ergebnisse von NMR²⁸⁾- und Raman²⁹⁾-Untersuchungen.

In jüngerer Zeit führte Dietrich⁴⁰⁾ eine sehr sorgfältige Tieftemperatur-Röntgenuntersuchung an $(C_2H_5Li)_4$ durch. Er konnte dabei die Li_3C -Bindungen durch entsprechende Maxima der Restelektronendichte unmittelbar beobachten und damit erstmals Vierzentrenbindungen mittels Beugungsmethoden nachweisen.

Es stellt sich nun die Frage, wie weit ein kovalenter Bindungsanteil auch bei den Alkylverbindungen des Natriums von Bedeutung ist. Nach den ersten Ionisierungspotentialen unterscheiden sich Lithium (5.390 eV) und Natrium (5.138 eV) relativ wenig; der größere Sprung erfolgt erst ab Kalium (4.329 eV) und Rubidium (4.176 eV). Entsprechendes gilt für die Elektronegativitäten. Parallel dazu bilden die Methylverbindungen von Li und Na tetramere Assoziate, während diejenigen der schwereren Alkalimetalle in Ionengittern mit isolierten Kationen und CH_3 -Anionen auftreten. Auch in letzteren Fällen liegen direkte Metall-C-Kontakte vor, wie aus den betreffenden Strukturen eindeutig hervorgeht. Es bietet sich daher ein Vergleich der jetzt lückenlos bekannten Metall-C-Abstände an (Tab. 3).

Tab. 3. Metall-C-Abstände (pm) in den Alkalimethylen

	experim.	Annahme ionisch		Annahme kovalent		$\Sigma r_M + r_C$
		r_M^{+} ^{d)}	$r_{C^{-}}$	$r_M^{e)}$	r_C	
Li-C	226(3) ^{a)}	60	166	134	77	211
Na-C	261(5) ^{b)}	95	166	154	77	231
K-C	317(10) ^{c)}	133	184	196	77	273
Rb-C	331(10) ^{c)}	148	183			
Cs-C	348(10) ^{c)}	169	179			

^{a)} Mittlerer Abstand in $(CH_3Li)_4(tmeda)_2$ ³¹⁾. – ^{b)} Mittlerer Abstand aus dieser Arbeit. – ^{c)} Die aus Pulverdaten bestimmten M-C-Abstände betragen K-C 322 pm⁴⁾, Rb-C 336 pm⁵⁾, Cs-C 353 pm⁵⁾ und beziehen sich auf die Schwerpunktslagen der CH_3 -Gruppen. Bei Annahme von pyramidalen (HCH-Winkel 109°), um ihre Schwerpunkte schwingenden CH_3 -Gruppen verringern sich die M-C-Abstände um ca. 5 pm auf die in der Tab. aufgeführten Werte. – ^{d)} Ionenradien nach L. Pauling. – ^{e)} Kovalenzradien aus homonuclearen Bindungsabständen.

Ohne Zweifel sind die Methyle von K, Rb und Cs ionisch. Aus den gemessenen M-C-Abständen und den bekannten Metall-Ionenradien (r_M^{+}) läßt sich für das Methyl-C-Atom ein durchschnittlicher Radius $r_{C^{-}} = 182(10)$ pm entnehmen (Tab. 3). In analoger Weise ergeben sich für „ionisches“ $(CH_3Li)_4$ und $(CH_3Na)_4$ um etwa 15 pm kürzere C-Radien (166 pm). Bei der Diskussion dieser Verkürzung sind zwei gegenläufige Effekte zu berücksichtigen.

Eine Bindungsverkürzung ist bei den Li- und Na-Alkylen deswegen zu erwarten, weil diese nicht rein ionisch sind, sondern einen kovalenten Bindungsanteil enthalten. Anhaltspunkte hierzu ergeben die aus den Kovalenzradien von Metall (r_M) und sp^3 -Kohlenstoff (r_C) gebildeten Summen (Tab. 3, letzte Spalte). Deren Abweichungen von den experimentellen Abständen sind am größten bei den stärker ionischen Verbindungen. Sie betragen für CH_3K $\Delta = 317 - 273 = 44$ pm, für CH_3Na $261 - 231 = 30$ pm und für CH_3Li $226 - 211 = 15$ pm. Diese Abnahme reflektiert den in dieser Reihe zunehmenden kovalenten Bindungsanteil, ist hierfür jedoch kein ausschließliches Maß.

Es ist daneben nämlich noch der Einfluß der Mehrzentrenbindungen bei den Li- und Na-Verbindungen zu berücksichtigen; da die obigen Überlegungen nur für monomere

Alkalimethyle gelten. Mehrzentrenbindungen sind aber gegenüber Zweizentrenbindungen stets aufgeweitet, wie Be – C³²⁾, Mg – C³³⁾ und Al – C³⁴⁾-Bindungen zeigen. Für Li – C- und Na – C-Mehrzentrenbindungen kann die Aufweitung mangels Vergleichswerte für Zweizentrenbindungen nicht angegeben werden. Ihre Berücksichtigung würde jedoch den aus den Metall-C-Abständen angezeigten kovalenten Bindungsanteil noch erhöhen.

IR-Spektren von $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ und anderen Methylverbindungen

Das IR-Spektrum von festem $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ wurde mehrfach^{35)–38)} in verschiedenen Einbettungen untersucht; auch das Spektrum von monomerem CH_3Li in festem Argon³⁹⁾ ist bekannt. Die Bandenzuordnung kann nunmehr als gesichert gelten; manche früheren Irrtümer beruhen auf Verunreinigungen oder Zersetzungprodukten der sehr reaktionsfähigen Substanz. Bei der Aufnahme von $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ -Spektren sind die experimentellen Schwierigkeiten eher noch größer. Wir untersuchten Präparate als KBr-Preßlinge, in Nujol sowie zwischen NaCl- und KBr-Platten. Eine geringe Zersetzung ließ sich auch hierbei nicht vermeiden, auch besteht bei den KBr-Preßlingen die Möglichkeit eines Na-K-Austausches bei der Präparaterherstellung. Einige Banden mit schwankenden Intensitäten konnten als nicht dem Methylnatrium zugehörig eliminiert werden. Die im untersuchten Bereich $4000–400 \text{ cm}^{-1}$ verbleibenden Banden lassen sich dann analog denjenigen von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ zuordnen (Tab. 4).

Tab. 4. IR-Spektren von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ und $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ (in cm^{-1})

in Paraf- finöl ³⁴⁾	$(\text{CH}_3\text{Li})_4$ zwischen KBr- Platten ³⁶⁾	zwischen KBr- oder NaCl-Platten	$(\text{CH}_3\text{Na})_4$		Zuordnung
			in KBr	in Nujol ⁴⁰⁾	
2840	2875 st	2817 vst	2835 vst 2770** } st	*	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2780	2775 m	2745 st (1436 m – w)	2740 } st (1425 st)	2730 st *	$\nu_s(\text{CH}_3)$ $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ (?)
1096				(1115 m)	
1061	1072 vst	ca. 1020 vst, br (875 vw)	1055 st, br (875 m)	1050 st (875 m)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
514	540 vst	ca. 480 vst, br	ca. 450 st, br	ca. 475 vst, br	$\rho(\text{CH}_3)$
417	430 vst				

Eingeklammerte Werte beruhen wahrscheinlich auf Verunreinigungen. – Intensitäten: vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit. – * Durch Nujol-Bande verdeckt. – ** Bande bei 2770 cm^{-1} unsicher, evtl. durch $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ verursacht.

Für die CH_3 -Gruppe (C_{3v} -Symmetrie) sind die beiden kurzweligen Banden eindeutig den antisymmetrischen und symmetrischen C – H-Valenzschwingungen zuzuordnen. Sie verschieben sich für die Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_\infty$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$, $(\text{CH}_3\text{Li})_4$, $(\text{CH}_3\text{Na})_4$ mit abnehmender Elektronegativität des an CH_3 gebundenen Elements stetig zu niedrigeren Frequenzen und erreichen bei CH_3K ⁵⁾ (2810 , 2745 cm^{-1}) ein Minimum.

Die breite Bande bei ca. 1020 cm^{-1} (1055 cm^{-1} in KBr) wird der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta_s(\text{CH}_3)$ zugeordnet. Innerhalb der vorher genannten Verbin-

dungsreihe ergibt sich dann auch hierfür eine stetig verlaufende Frequenzerniedrigung (vgl. auch Lit.³⁷⁾) und ein gleichartiges Verhalten auch für die rocking Schwingung $\rho(\text{CH}_3)$, wenn dieser die breite Bande bei ca. 480 cm^{-1} (ca. 450 in KBr) zugeordnet wird. Möglicherweise wird die Bande bei 1435 cm^{-1} (1425 in KBr) durch die antisymmetrische Deformationsschwingung verursacht, welche in $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ nicht zu beobachten ist³⁷⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit (G.S.). Herrn Dr. *H. Langhof* sind wir für die Überlassung des Programms POWDOR zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln. Bei der Ausfällung von Methylnatrium ist ein möglichst grobkristalliner Niederschlag anzustreben. Feinteilige Präparate erfordern lange Filtrationszeiten und neigen dabei zu Zersetzungreaktionen mit dem Lösungsmittel.

Natrium-tert-butoxid wurde aus Natrium-Draht und *tert*-Butylalkohol durch Erhitzen unter Rückfluß dargestellt und nach Abziehen von überschüssigem *tert*-Butylalkohol durch mehrfache Vakuumsublimation (Badtemp. 160°C) gereinigt.

Chloridfreie Methylolithium-Lösungen wurden nach *Wittig* et al.¹³⁾ aus Lithium und Dimethylquecksilber in Diethylether hergestellt. Die Reaktion ist nach etwa 2 d beendet (zur Feststellung, ob die Lösung Hg-frei ist, versetzt man eine Probe mit konz. Salzsäure und führt den Amalgamtest auf einem Kupferblech durch). Der CH_3Li -Gehalt der vom gebildeten Lithiumamalgam dekantierten Lösung wurde durch Doppeltitration⁴¹⁾ bestimmt.

Chloridhaltige Methylolithium-Lösungen erhielt man nach *Ziegler* et al.¹⁴⁾ aus Lithium und Methylchlorid in Ether. Von ausgefallenem LiCl wurde nach dreitägigem Stehenlassen dekantiert und anschließend abfiltriert (G3-Fritte). Ihr CH_3Li -Gehalt ergab sich zu $34 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, ferner enthielt die Lösung 9.5 Gew.-% LiCl in guter Übereinstimmung mit anderen Gehaltsbestimmungen⁴²⁾.

Darstellung von chlorid- und Li-armem Methylnatrium

In einem 500-ml-Zweihalskolben wurde eine Lösung von Methylolithium (1.734 g, 79.0 mmol) in ca. 150 ml Diethylether auf -15°C vorgekühlt (Eis-Kochsalz-Bad). Unter Annahme eines ca. 10proz. Gehalts an LiCl (1.4 mmol) wurde ein geringer Überschuß an festem Natrium-*tert*-butoxid (0.76 g, 1.9 mmol) zugefügt und von ausgefallenem NaCl nach 15stdg. Stehenlassen bei $+3^\circ\text{C}$ (Kühlschrank) abfiltriert (G3). Die klare chloridarme Methylolithium-Lösung wurde erneut auf -15°C abgekühlt, mit einer vorgekühlten Lösung von Natrium-*tert*-butoxid (6.95 g, 72.2 mmol) in 150 ml Ether versetzt und das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion einige Stunden bei ca. $+3^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Das ausgefallene Produkt wurde bei -5°C über eine G3-Fritte (mit Kühlmantel und seitlichem N_2 -Einleitungsrohr, Fassungsvermögen ca. 700 ml) filtriert, mit 100 ml vorgekühltem Ether gewaschen und mehrere Stunden bei 20°C /ca. 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb. 2.10 g (70%), Na:Li-Atomverhältnis 33:1 (flammenphotometrisch), 4.2 Gew.-% NaCl (Cl^- potentiometrisch mit AgNO_3). Der NaCl-Gehalt kann wahrscheinlich durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen noch verringert werden.

Für CH_3Na mit 4.2% NaCl Ber. C 30.3 H 7.6 Na 58.0 Gef. C 30.0 H 8.5 Na 59.1

Ein weiterer Versuch, jedoch ohne fraktionierende Fällung und Abtrennung von NaCl ergab Methylnatrium mit 8.2 Gew.-% NaCl und einem Na:Li-Verhältnis 18:1.

Darstellung von chloridfreiem und Li-armem Methylnatrium

Analog der vorhergehenden Vorschrift wurde eine Lösung von chloridfreiem Methylolithium (0.33 g, 15.0 mmol) in 50 ml Ether mit einer Lösung von Natrium-*tert*-butoxid (1.42 g, 14.7 mmol) in 30 ml Ether bei Raumtemp. umgesetzt. Nach etwa 1 h wurde der relativ grobkristalline Niederschlag rasch abfiltriert und getrocknet. Na : Li-Atomverhältnis 18 : 1.



Darstellung von chloridfreiem und Li-reichem Methylnatrium

Eine auf -30°C gekühlte Lösung von Methylolithium (0.275 g, 12.5 mmol) in 50 ml Ether wurde mit einer auf -35°C vorgekühlten Lösung von Natrium-*tert*-butoxid (0.90 g, 9.4 mmol) in 100 ml Ether versetzt und unter fortgesetzter Kühlung so lange tropfenweise *n*-Pentan zugesetzt, bis eine leichte Trübung auftrat. Nach weiteren 5 min wurde vorsichtig mit ca. 150 ml *n*-Hexan überschichtet und die beiden Schichten durch Rühren langsam vermischt. Nach weiteren 15 min. Rühren wurde der ausgefallene feinteilige Niederschlag bei -35°C bei geringem Überdruck des N_2 -Schutzgases abfiltriert (G3), gewaschen und getrocknet. Na : Li-Verhältnis 3 : 1 bis 10 : 1.

- 1) XXVIII. Mitteil.: *H. Köster* und *E. Weiss*, Chem. Ber. **115**, 3422 (1982).
- 2) *E. Weiss* und *E. A. C. Lucken*, J. Organomet. Chem. **2**, 197 (1964).
- 3) *E. Weiss* und *G. Hencken*, J. Organomet. Chem. **21**, 265 (1970).
- 4) *E. Weiss* und *G. Sauermann*, Angew. Chem. **80**, 123 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 133 (1968); *E. Weiss* und *G. Sauermann*, Chem. Ber. **103**, 265 (1970).
- 5) *E. Weiss* und *H. Köster*, Chem. Ber. **110**, 717 (1977).
- 6) *P. West* und *R. Waack*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4395 (1967).
- 7) *E. Weiss* und *G. Sauermann*, J. Organomet. Chem. **21**, 1 (1970).
- 8) *E. Weiss* und *G. Sauermann*, 3. Internat. Symposium über Metallorgan. Chemie, München 1967.
- 9) *G. Sauermann*, Dissertation, Univ. Hamburg 1968.
- 10) *G. Thirase*, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1970.
- 11) *W. Schlenk* und *J. Holtz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 262 (1917).
- 12) Die gute Löslichkeit der Alkali-*tert*-butoxide in Ether u. ä. Lösungsmitteln ist auf die Ausbildung sphärischer Assoziate zurückzuführen. Für Natrium-*tert*-butoxid konnten wir röntgenographisch im Festkörper hexamere und nonamere Assoziate $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_{6,9}$ nachweisen: *T. Greiser* und *E. Weiss*, Chem. Ber. **110**, 3388 (1977); *J. E. Davies*, *J. Kopf* und *E. Weiss*, Acta Crystallogr., Sect. B, im Druck.
- 13) *G. Wittig* und *F. Bickelhaupt*, Chem. Ber. **91**, 865 (1958).
- 14) *K. Ziegler*, *K. Nagel* und *M. Pattheiger*, Z. Anorg. Allg. Chem. **289**, 345 (1955).
- 15) Alle Aufnahmen erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer ($\text{Cu}-K_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 154.18\text{pm}$) bei Verwendung eines speziellen Präparatehalters für luftempfindliche Flachpräparate: *E. Weiss* und *W. Büchner*, Z. Anorg. Allg. Chem. **330**, 251 (1964).
- 16) *H. Langhof*, POWDOR, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern aus Pulverdiagrammen, Technische Hochschule Darmstadt 1977.
- 17) Intern. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1965.
- 18) *E. Weiss* und *H. Plass*, Chem. Ber. **101**, 2947 (1968).
- 18a) *M. Atoji*, J. Chem. Phys. **60**, 3324 (1974).
- 19) *H. Köster* und *E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **168**, 273 (1979).
- 20) *T. Aoyagi*, *H. M. M. Shearer*, *K. Wade* und *G. Whitehead*, J. Organomet. Chem. **175**, 21 (1979).
- 21) *O. Mundt* und *G. Becker*, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 22) *T. L. Brown*, *D. W. Dickerhoof* und *D. A. Bafus*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1371 (1962).
- 23) *H. Dietrich*, Acta Crystallogr. **16**, 681 (1963).
- 24) *M. Weiner*, *G. Vogel* und *R. West*, Inorg. Chem. **1**, 654 (1962).
- 25) *M. F. Guest*, *I. H. Hillier* und *V. R. Saunders*, J. Organomet. Chem. **44**, 59 (1972).
- 26) *W. McLean*, *L. G. Pedersen* und *R. C. Jarnagin*, J. Chem. Phys. **65**, 2491 (1976); *W. McLean*, *J. A. Schultz*, *L. G. Pedersen* und *R. C. Jarnagin*, J. Organomet. Chem. **175**, 1 (1979); *T. Clark*, *J. Chandrasekhar* und *P. v. R. Schleyer*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 672; *G. D. Graham*, *D. S. Marynick* und *W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4572 (1980).

- ²⁷⁾ *A. Streitwieser jr., J. E. Williams jr., S. Alexandratos und J. M. McKelvey*, J. Chem. Soc. **98**, 4778 (1976); *A. Streitwieser jr.*, J. Organomet. Chem. **156**, 1 (1978).
- ²⁸⁾ *L. D. M. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Becker*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1057 (1969); *T. L. Brown, L. M. Seitz und B. Y. Kimura*, ebenda **90**, 3245 (1968).
- ²⁹⁾ *W. M. Scovell, B. Y. Kimura und T. G. Spiro*, J. Coord. Chem. **1**, 107 (1971).
- ³⁰⁾ *H. Dietrich*, J. Organomet. Chem. **205**, 291 (1981).
- ³¹⁾ *H. Köster, D. Thoennes und E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **160**, 1 (1978).
- ³²⁾ *N. R. Fetter*, Organomet. Chem. Revs. **3**, 1 (1968); *J. P. Oliver*, Adv. Organomet. Chem. **15**, 235 (1977), und dort zit. Lit.
- ³³⁾ *E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **2**, 214 (1864); *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss*, ebenda **191**, 1 (1980); *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss*, Chem. Ber. **114**, 209 (1981); *D. Thoennes und E. Weiss*, ebenda **111**, 3381, 3726 (1978).
- ³⁴⁾ *T. F. Malone und W. S. McDonald*, Chem. Commun. **1967**, 444; *J. C. Huffman und W. E. Streib*, **1971**, 911, und dort zit. Lit.
- ³⁵⁾ *R. West und W. Glaze*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3580 (1961).
- ³⁶⁾ *J. Goubeau und K. Walter*, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 58 (1963).
- ³⁷⁾ *P. Krohmer und J. Goubeau*, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 238 (1969).
- ³⁸⁾ *G. Hencken*, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1969.
- ³⁹⁾ *L. Andrews*, J. Chem. Phys. **47**, 4834 (1967), und dort zit. Lit.
- ⁴⁰⁾ *B. Schubert und E. Weiss*, unveröffentlicht.
- ⁴¹⁾ *H. Gilman und F. K. Cartledge*, J. Organomet. Chem. **2**, 447 (1964).
- ⁴²⁾ *H. J. Berthold, G. Groth und K. Stoll*, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 53 (1969).

[99/82]