

IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Metallalkylverbindungen

Von P. KROHMER¹⁾ und J. GOUBEAU

Mit 6 Abbildungen

Professor Walter Rüdorff zum 60. Geburtstag am 3. Oktober 1969 gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wurden die IR-Spektren von LiCH₃, Be(CH₃)₂, Mg(CH₃)₂, Li₂CH₂ und MgCH₂ aufgenommen und zugeordnet. Weiterhin werden die Protonen-Resonanz-Spektren von LiCH₃, Be(CH₃)₂ und Mg(CH₃)₂ mitgeteilt. Aus beiden Spektren wird abgeleitet, daß mit abnehmender Elektronegativität des Elementes die Bindung zur Methylgruppe immer polarer wird. Damit bekommt die CH-Bindung zunehmenden p-Charakter. Dies trifft weitgehend für die beiden Methylenverbindungen zu.

Abstract

IR-spectra of LiCH₃, Be(CH₃)₂, Mg(CH₃)₂, Li₂CH₂ and MgCH₂ were taken and assigned. Proton magnetic resonance spectra of LiCH₃, Be(CH₃)₂ and Mg(CH₃)₂ are reported. The interpretation of both types of spectra leads to the conclusion, that with decreasing electronegativity the metal-methyl bond becomes more polar. Correspondingly, the C—H bond acquires increasing p character, which is dominating in the methylene compounds.

Im Rahmen einer Untersuchung der Reaktivität von Lithiummethylen Li₂CH₂ befaßten wir uns mit den Bindungsverhältnissen dieser wenig untersuchten Verbindung. Zum besseren Verständnis der IR-Spektren wurden die Schwingungsspektren von LiCH₃, Mg(CH₃)₂, Be(CH₃)₂ und MgCH₂ aufgenommen und zur Ergänzung dieser Ergebnisse auch die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen, soweit sie löslich waren. Über die Ergebnisse wird im Nachfolgenden berichtet.

IR-spektroskopische Untersuchungen. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an LiCH₃, Mg(CH₃)₂, Be(CH₃)₂ und Li₂CH₂, Mg(CH₂) zusammengestellt.

¹⁾ P. KROHMER, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

Tabelle 1
Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

LiCH ₃		Mg(CH ₃) ₂	Be(CH ₃) ₂	Li ₂ CH ₂	MgCH ₂
IR	Ra	IR	IR	IR	IR
269 sst		320 st			
345 sst		415 sch	427 sst		
430 sst	450 as	445 st	548 sst	440 sst	450 sst b
540 sst		609 st	577 st		530 st sch
			848 sst	730 ms b	
			900		
1072 sst	1070 s	1193 m			
		1209 m	1250		
			1260 sst		
			1435 ss		
				2670 m	2660 m
				2715 st	
2775 m	2780 st	2800 m			
		2840 s	2850 sch		
2875 st	2876 st	2875 sst			
2900 s sch			2925 sst		
			2960 st		

Die IR-Spektren von lithiumorganischen Verbindungen sind seit längerem Objekt ausgedehnter Untersuchungen. BROWN und ROGERS²⁾ untersuchten die Spektren von LiCH₃ und LiC₂H₅. Später haben SHIGORIN, RODIONOV und Mitarbeiter die Spektren von LiCH₃ und LiC₂H₅ in der Gasphase³⁾¹⁾ und einer großen Menge lithiumorganischer Verbindungen in Lösung und als Festkörper aufgenommen⁵⁾. Die Ergebnisse dieser Autoren wurden durch die sehr gründlichen Untersuchungen von WEST und GLAZE⁶⁾ wesentlich verbessert, die LiCH₃ und LiC₂H₅ im Bereich von 300–4000 cm⁻¹ aufnahmen und zuordneten. Erleichtert wurde in diesem Fall die Zuordnung durch Substitution von ⁷Li und ⁶Li und H durch D. Dabei zeigte sich, daß alle Banden oberhalb 600 cm⁻¹ bei Deuteriumsubstitution um den für CH-Schwingungen zu erwartenden Betrag abnehmen und bei ⁶Li-Substitution ihre Lage nicht verändern. Sie konnten zahlreiche Linien früherer Autoren nicht bestätigen.

Ähnliche Ergebnisse wie WEST und GLAZE erhielten auch GOUBEAU und WALTHER⁷⁾, die das Spektrum von LiCH₃ im Zusammenhang mit dem des

²⁾ T. L. BROWN, u. M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1959 (1957).

³⁾ D. N. SHIGORIN, T. V. TALALAEVA, K. A. KOCHESTKOV u. A. N. RODIONOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz. (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.) **22**, 1110 (1958).

⁴⁾ D. N. SHIGORIN, Spectrochim. Acta [London] **14**, 198 (1959).

⁵⁾ A. N. RODIONOV, D. N. SHIGORIN, T. V. TALALAEVA u. K. A. KOCHESTKOV, Doklady Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **123**, 113 (1958); **125**, 962 (1959); **128**, 728 (1959); **129**, 121 (1959).

⁶⁾ R. WEST u. W. GLAZE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3580 (1961).

⁷⁾ J. GOUBEAU u. K. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 58 (1963).

$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ aufnahmen. Sie stimmen mit dem vorliegenden Spektrum überein, bis auf zwei Banden bei 1450 cm^{-1} .

Das Fehlen dieser Banden, die den $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingungen zugeordnet werden, ist jedoch auffallend und es wurde viel Zeit und Mühe aufgewandt, um diese Diskrepanz zu klären. Zwar hatten auch WEST und GLAZE diese Banden beobachtet, doch waren sie nur von geringer Intensität⁸⁾. Die Untersuchungen ergaben, daß Lithiummethyl, das aus Lithiummetall und Methylchlorid in Äther dargestellt wurde und das zwar immer $\sim 5\%$ LiCl enthält, diese Linien nicht gibt, daß dagegen LiCH_3 aus LiC_2H_5 und CH_3J oder $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt, diese beiden Banden mehr oder weniger deutlich enthält. Bei diesen Austauschreaktionen wird von der unterschiedlichen Löslichkeit der Lithiumalkyle in Kohlenwasserstoffen Gebrauch gemacht. Im Gegensatz zu Äthyllithium ist Methylithium darin unlöslich. Es stellte sich jedoch heraus, daß dabei Mischverbindungen $\text{LiCH}_3 + \text{LiC}_2\text{H}_5$ ausfallen. Bei der Hydrolyse derartiger Produkte entwickelt sich neben Methan auch Äthan und Äthylen und bei der Thermolyse bildet sich neben Methan auch Äthylen.

Neuere röntgenographische⁹⁾ und NMR-spektroskopische Untersuchungen¹⁰⁾ führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Damit kann aber das Auftreten der beiden Banden bei 1450 cm^{-1} bei früheren Messungen eindeutig einem Gehalt an Lithiumäthyl zugeordnet werden.

Da das Fehlen dieser für CH_3 -Gruppen so charakteristischen δ_{as} -Schwingung sehr überraschend war, so wurde für eine Aufnahme festes LiCH_3 ohne Suspensionsmittel in dünner Schicht zwischen NaCl-Scheiben gebracht und diese mit Hostafilonwachs abgedichtet. Das Spektrum der CH-Valenzschwingungen zeigt einen kontinuierlichen Abfall, der erst bei 1150 cm^{-1} wieder ansteigt zu der starken Bande bei 1070 cm^{-1} . Das Fehlen von $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ist schwer zu erklären, findet aber seine Bestätigung im Fehlen dieser Bande auch im $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (Tab. 1). Zieht man zum Vergleich die Spektren anderer Methylverbindungen heran, so stellt man fest, daß die Lage der $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ kaum variiert ($1430\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$), daß aber die Intensität umso geringer wird, je niedriger die Elektronegativität des Bindungspartners ist. In $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (Elektronegativität 2) wird noch eine mittelstarke Bande beobachtet⁷⁾¹¹⁾. Aber schon beim dimeren $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ¹²⁾ (1,2) und auch beim $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ (1,5) (vgl. Tab. 1) findet man nur noch eine sehr schwache Bande bei 1440 cm^{-1} ¹²⁾. Ähnliche Verhältnisse wurden bei anderen metallorganischen Verbindungen

⁸⁾ Priv. Mitteilung von W. GLAZE.

⁹⁾ E. WEISS, Chem. Ber. **97**, 3244 (1964).

¹⁰⁾ L. M. SEITZ u. T. L. BROEN, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2174 (1966).

¹¹⁾ J. GOUBEAU u. H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 1 (1952).

¹²⁾ A. P. GRAY, Canad. J. Chem. **41**, 1511 (1963).

wie $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ¹³⁾ oder auch $\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ ¹⁴⁾ beobachtet. Das Verschwinden dieser Frequenz ist wahrscheinlich auf eine allmähliche Änderung des Dipolmomentes der CH-Bindung zurückzuführen, so daß bei dieser Schwingung keine Änderung des Dipolmomentes eintritt.

Ein zweites Problem ist die Zuordnung der sehr starken Bande bei 1072 cm^{-1} . WEST und GLAZE⁶⁾ hatten hier zwei Banden beobachtet, deren Lage sich bei Deuteriumsubstitution um den Faktor 1,3 erniedrigt. GOUBEAU und WALTER hatten diese Bande als $\rho\text{-CH}_3$ (oder $\delta_s\text{-CH}_3$) zugeordnet. Für eine symmetrische $\delta_s\text{ CH}_3$ scheint sie zunächst zu niedrig zu liegen. Untersucht man jedoch die Verhältnisse genauer, so findet man, daß die Lage von $\delta_s\text{-CH}_3$ sehr stark von der Elektronegativität des Substituenten abhängt¹⁵⁾¹⁶⁾. Trägt man die Frequenzen der $\delta_s\text{-CH}_3$ -Schwingungen von Methylverbindungen der Elemente der ersten Achterperiode gegen die Elektronegativität der Elemente auf (Abb. 1), so ergibt sich ein geschlossener Kurvenzug, auf dem auch $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ und LiCH_3 liegen, wenn für δ_s 1 255 bzw. 1072 cm^{-1} eingesetzt wird. Der Wert für $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ liegt leicht unter diesem Kurvenzug, wahrscheinlich weil es sich um ein Element der zweiten Achterperiode handelt. Der starke Abfall bei den Metallalkylen (Be, Li, Mg) ist weniger auf den festen Zustand zurückzuführen, sondern mehr auf starke Änderungen in den Bindungsverhältnissen, die ihrerseits den festen Zustand bedingen.

Nachdem im LiCH_3 1072 cm^{-1} als $\delta_s\text{ CH}_3$ anzusprechen ist, bleibt die Frage nach der $\rho\text{-CH}_3$ offen. Nun ist auch von dieser bekannt, daß sie stark von den Bindungspartnern abhängt. Da beim Berylliummethyl kein Zweifel besteht, daß die starke IR-Bande bei 848 cm^{-1} als $\rho\text{-CH}_3$ anzusprechen ist und nachdem sich diese Werte in den Abfall der $\rho\text{-CH}_3$ bei den übrigen Ele-

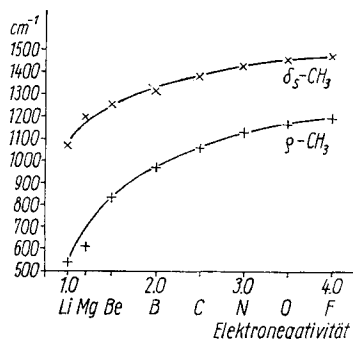


Abb. 1. $\rho\text{-CH}_3$ und $\delta_s\text{-CH}_3$ in Abhängigkeit von der Elektronegativität

¹³⁾ H. S. GUTOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3194 (1945).

¹⁴⁾ M. P. GROENENAGE, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **18**, 147 (1958).

¹⁵⁾ N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **51**, 1465 (1955).

¹⁶⁾ J. K. WILMSHAUT, J. chem. Physics **26**, 426 (1957).

menten der ersten Achterperiode einordnet, muß für LiCH_3 ein stark erniedrigter Wert erwartet werden. Hier kommt nur 540 cm^{-1} in Frage. Wie Abb. 1 zeigt, ordnet sich dieser Wert gut in den allgemeinen Kurvenzug ein.

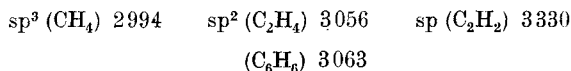
Zu dieser Schwingung muß allerdings bemerkt werden, daß sie wegen der geringen Masse von Lithium schon den Charakter von $\text{Li}-\text{CH}_3$ -Schwingungen annehmen, wie sich auch aus der Abhängigkeit dieser Frequenzen bei Änderungen ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$ und $\text{H}-\text{D}$ ergibt⁶⁾. Auch das Verhalten der $\rho\text{-CH}_3$ wie das der $\delta_s\text{-CH}_3$ spricht für starke Änderungen in den Bindungsverhältnissen der Metallalkyle in Richtung auf zunehmende Polarität.

Aufschlußreich in Beziehung auf die Bindungsverhältnisse sind auch die CH -Valenzschwingungen. Zur Erläuterung der Verhältnisse sind diese in Tab. 2 für Li , Mg , Be , B , C zusammengestellt.

Tabelle 2
CH-Valenzfrequenzen verschiedener Methylverbindungen

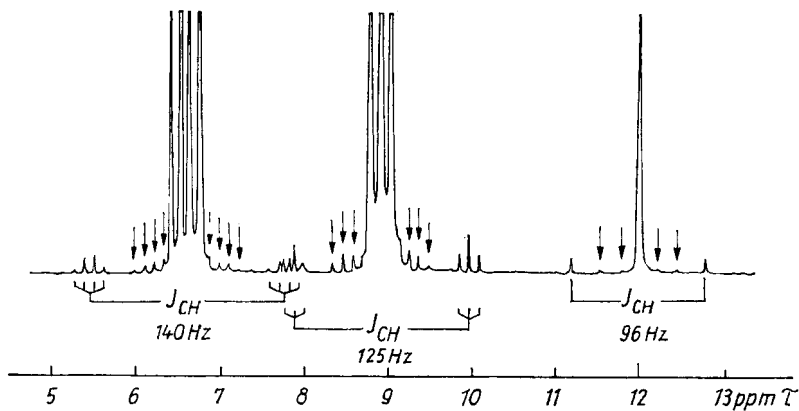
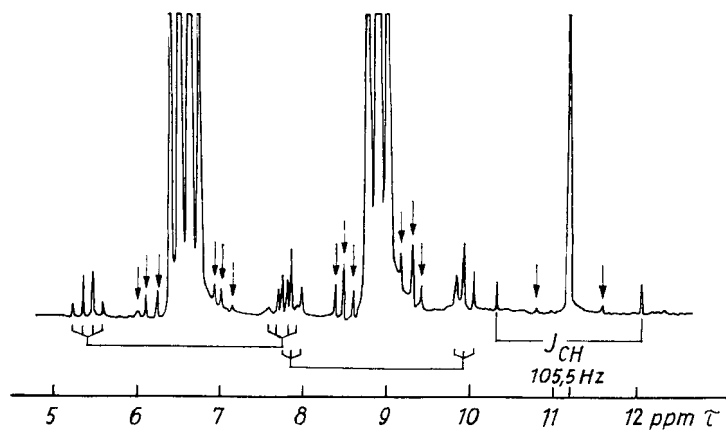
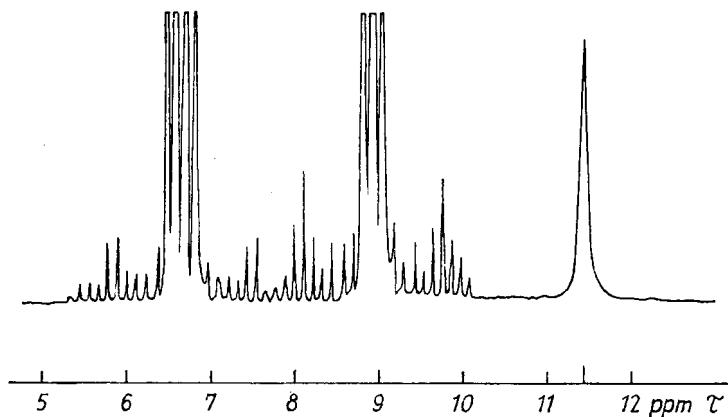
LiCH_3	$\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_2$
2775	2800			
	2840	2850		
2875	2875		2875	
2900		2925		2898
		2960		2952
			2975	2960
				2980

Es ergibt sich eine Abnahme der Frequenzen vom Kohlenstoff zum Lithium um ungefähr 100 cm^{-1} . Nun ist bekannt, daß die stärksten Änderungen in den CH -Frequenzen auf Hybridisierungsänderungen am Kohlenstoff zurückzuführen sind, wie folgende Beispiele zeigen:



Steigender s -Anteil der CH -Bindung verursacht Zunahme der CH -Frequenzen. Überträgt man dies auf die Abnahme der CH -Frequenzen zum LiCH_3 hin, so resultiert eine weitere Abnahme des s -Anteils. Diese kann durch eine polare Metall-Kohlenstoffbindung gegeben sein, bei der ein freies Elektronenpaar am CH_3^- entsteht, das im Extremfall reinen s -Charakter annehmen kann, so daß die CH -Bindungen reinen p -Charakter erhalten. Dies führt erfahrungsgemäß zu einer deutlichen Frequenzerniedrigung.

In gleiche Richtung weist die verringerte Aufspaltung von ν_s und $\nu_{as}\text{-CH}_3$, die allerdings nur beim $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ deutlich zu beobachten ist — 75 cm^{-1} gegenüber $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ bei den übrigen Verbindungen. Dies spricht für einen verringerten Winkel HCH , wie er bei der Abnahme des s -Charakters der CH -Bindung zu erwarten ist.

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von LiCH_3 Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$

Einen weiteren Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in den Methylverbindungen bringen die Protonenresonanz-Spektren, die von LiCH_3 , $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ aufgenommen wurden. Sie sind in den Abb. 2–4 wiedergegeben. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die starken chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den Metallalkylen nach höheren Feldstärken lassen sich durch eine große Abschirmung der Protonen durch das „freie Elektronenpaar“ am Kohlenstoff

Tabelle 3
Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ und LiCH_3

	τ (ppm)	$J(\text{C}^{13}-\text{H})$ (Hz)	ρ CH
$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$	11,19	105,5	0,21
$\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$	11,43 ¹⁷⁾	(107,7) ¹⁸⁾	(0,22)
$\text{Li}(\text{CH}_3)$	11,98 ¹⁷⁾	96	0,19

erklären. ALLRED und ROCHOW fanden, daß zwischen der chemischen Verschiebung der CH_3 -Protonen in Verbindungen des Typus $\text{CH}_3\text{—El}$ und der Elektronegativität des Elementes (El) ein linearer Zusammenhang besteht²⁰⁾. Mit fallender Elektronegativität nimmt die chemische Verschiebung zu, also auch die Kernabschirmung. In Abb. 5 ist diese lineare Abhängigkeit von τ (ppm) von der Elektronegativität der Elemente dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Methylverbindungen (Be, Mg, Li) ordnen sich in die Reihe der übrigen Elemente ein. Damit spricht auch die chemische Verschiebung der Protonenresonanz für stark polare Anteile bei den Metallalkylen.

Nun läßt sich der Hybridisierungszustand am Kohlenstoff aus den Multiplettstrukturen der Protonenresonanzspektren bestimmen. Die C^{13} -Isotope mit dem Kernspin $1/2$ bewirken eine Dublettaufspaltung, die symmetrisch zum Protonensignal zu beobachten ist. Die Kopplungskonstanten $J(\text{C}^{13}-\text{H})$ sind in Tab. 3 aufgeführt [vgl.¹⁹⁾]. Beim $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ wurden keine C^{13} -Seitenbande gefunden und das Signal war stark verbreitert, was auf Quadrupolrelaxation zurückgeführt werden kann. In einer Arbeit über die Struktur von Grignardverbindungen¹⁸⁾ wurde die Kopplungskonstante von $^{13}\text{CH}_3\text{—MgJ}$

¹⁷⁾ TH. L. BROWN, R. L. GERTEIRS, D. A. BAFUS u. J. A. LADD, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2135 (1964).

¹⁸⁾ G. FRAENKEL, D. G. ADAMS u. J. WILLIAMS, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 767.

¹⁹⁾ E. SACKMANN u. H. DREESKAMP, Spectrochim. Acta [London] **21**, 2005 (1965).

²⁰⁾ R. S. DRAGO u. N. R. MATHIOFF, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **3**, 62 (1965)

gemessen. Da die chemische Verschiebung in Mg(CH₃)₂ sehr ähnlich ist, so wird auch die Kopplungskonstante sehr ähnlich sein (Wert in Tab.3). MÜLLER und PRITCHARD²¹⁾ fanden, daß die Größe der Spin-Spin-Kopplung J(¹³C—H) direkt proportional dem s-Charakter des sp-hybridisierten Kohlenstoffs ist, wenn man für Äthan sp³, Äthylen und Benzol sp² und Acetylen sp-Hybridisierung annimmt. Es gilt dann die Beziehung:

$$\rho_{CH} = 0,2 J (C^{13}-H) \quad (= \text{Hybridisierungsgrad}).$$

Die so ermittelten Werte sind in Tab.3 eingetragen. Damit findet der aus den IR-Spektren gezogene Schluß über zunehmenden p-Charakter der CH-Bindungen in den Metallalkylen eine Bestätigung, indem sich für Be(CH₃)₂ ein s-Anteil von 0,21 und im Li(CH₃)₂ ein Anteil von 0,19 ergibt.

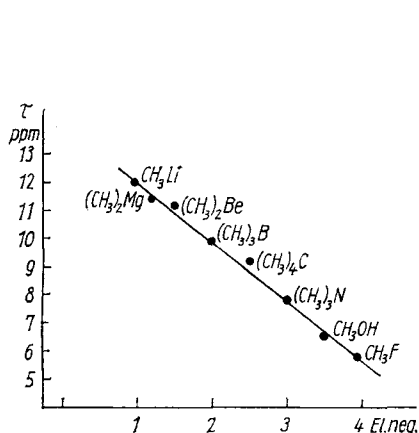


Abb. 5. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronegativität des Substituenten. [τ -Werte von C(CH₃)₄, N(CH₃)₃, O(CH₃)₂ und FCH₃ nach (20)]

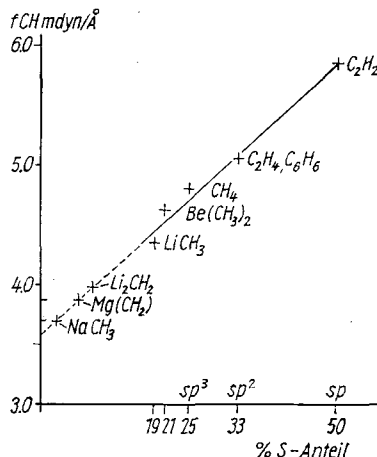


Abb. 6. Zusammenhang zwischen CH-Kraftkonstante und s-Anteil der Bindung

Trägt man nun alle bekannten ρ -Werte für CH-Bindungen gegen die CH-Kraftkonstanten auf, so ergibt sich eine ungefähre Linearität (Abb.6). Die Kraftkonstanten wurden ohne Berücksichtigung der Anharmonizität nach dem Zweimassenmodell berechnet, wobei eine mittlere Frequenz unter Berücksichtigung des Entartungszustandes eingesetzt wurde. Diese primitive Näherungsrechnung genügt vollständig, um den Zusammenhang der

²¹⁾ N. MÜLLER u. D. E. PRITCHARD, J. chem. Physics **31**, 768, 1471 (1959).

beiden Größen zu demonstrieren. Die beiden neuen Werte von $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ und LiCH_3 ordnen sich den bekannten Werten gut ein [vgl. auch²²⁾].

Betrachten wir nun auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse die Ergebnisse der IR-Untersuchungen an den beiden Methylenverbindungen Li_2CH_2 und $\text{Mg}(\text{CH}_2)$ (Tab. 1), so ist das auffälligste Ergebnis das weitere starke Absinken der CH-Valenzschwingungen und die geringe Aufspaltung in ν_s und ν_{as} : Li_2CH_2 45 cm^{-1} , $\text{Mg}(\text{CH}_2)$ O (?). Beide Effekte sprechen für eine weitere Erhöhung des polaren Charakters und eine weitere Abnahme des s-Charakters der CH-Bindungen. Leider konnten die NMR-Spektren dieser Verbindungen nicht vermessen werden, da für sie kein inertes Lösungsmittel gefunden wurde und aus Festkörperspektren die chemische Verschiebung sehr schlecht erhalten werden kann. Extrapoliert man, wie in Abb. 6, die Abhängigkeit von f CH und s-Anteil die Bindung geradlinig, so resultiert für Li_2CH_2 ein s-Anteil von 10% und für $\text{Mg}(\text{CH}_2)$ von 7,5%. Diese starke Zunahme des polaren Charakters von der Methyl- zur Methylenverbindung entspricht den Erwartungen. Ein ähnlicher Effekt wurde auch in der Reihe NH_3 , NH_2^- , NH_2^{2-} beobachtet²³⁾. Dort verringert sich die ν NH von 3408 cm^{-1} (NH_3 gasförmig) auf 3125 cm^{-1} im Li_2NH .

In Abb. 6 ist auch noch das Ergebnis eines ersten Versuchs des IR-Spektrums von NaCH_3 aufgenommen mit der sehr tiefen CH-Frequenz bei 2600 cm^{-1} , entsprechend einem s-Anteil von nur noch 4%. Das experimentelle Ergebnis ist allerdings noch wenig befriedigend. Alle diese Werte sind unter der nicht gesicherten Voraussetzung einer gradlinigen Extrapolation erhalten. Für die reine p-Bindung ergibt sich eine Kraftkonstante $f_{\text{CH}} = 3,5\text{ mdyn/\AA}$, entsprechend einer Minderung um etwa 25%, gegenüber dem Wert des sp^3 -Hybrid. Dieselbe Erniedrigung errechnet sich auch mittels einer empirischen Formel, die früher von einem von uns angegeben wurde, um den Einfluß der Hybridisierung bei p-Bindungen zu berücksichtigen²⁴⁾.

In den Spektren der beiden Methylene fehlen in den normalen Frequenzbereichen die CH_2 -Deformationsschwingungen. Die breite, diffuse Bande bei $730\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von Li_2CH_2 könnte eventuell der Deformationsschwingung entsprechen. Die nochmals auftretende starke Erniedrigung dieser Schwingung könnte dann auf den Einfluß des zweiten freien Elektronenpaares am Kohlenstoff zurückgeführt werden. Gegen diese Zuordnung spricht das Fehlen einer entsprechenden Bande bei MgCH_2 . Als Bande einer Verunreinigung im Li_2CH_2 kann sie mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden, da sie in allen Proben festgestellt wurde und bei an der

²²⁾ Th. L. BROWN u. J. C. PUCKETT, *J. chem. Physics* **44**, 2238 (1966); M. L. MADDOX, W. FLITCROFT u. H. D. KAESZ, *J. organometallic Chem. [London]* **4**, 50 (1965); P. JOUVE, *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **262**, 815 (1966).

²³⁾ V. DORN, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

²⁴⁾ J. GOUBEAU, *Angew. Chem.* **69**, 77 (1957).

Luft stehengelassenen Nujolsuspensionen immer verschwand. Auch bei den δ -CH₂ tritt gegenüber den δ -CH₃ bei beiden Metallen entsprechend allen anderen Beobachtungen ebenfalls eine weitere Erniedrigung ein.

In allen vier Spektren treten noch Linien unter 600 cm⁻¹ auf, die den Metall-Kohlenstoff-Schwingungen zuzuordnen sind. Dabei handelt es sich allerdings nicht um reine Valanzschwingungen, denn WEST und GLAZE⁶⁾ konnten zeigen, daß sie beim LiCH₃ nicht nur auf die Änderungen ⁶Li—⁷Li, sondern auch auf Ersatz von H durch D ansprechen. Bei den höheren Frequenzen handelt es sich — wie gezeigt wurde — um rockingartige Schwingungen. Auf Grund der Kristallstruktur²⁵⁾ mit der Baugruppe Li₄(CH₃)₄ ist auch ein komplizierteres Spektrum zu erwarten, mit drei IR-aktiven Banden für das Gerüst Li₄C₄, von denen eine den Schwingungen der vier Lithiumatome gegeneinander entspricht, während die beiden anderen mehr den Charakter von LiC-Schwingungen haben. Eine spezielle Zuordnung wurde nicht versucht.

Das Spektrum von Mg(CH₃)₂ ist dem der LiCH₃ in diesem Frequenzbereich sehr ähnlich, obwohl die Kristallstruktur erheblich von der des LiCH₃ abweicht²⁶⁾. Zweifellos handelt es sich auch hier um Schwingungen, in denen die Metall-Kohlenstoff-Bindung in der Hauptsache beansprucht wird. In den beiden Methylenverbindungen werden die Spektren in diesem Bereich verhältnismäßig einfach, allerdings mit sehr breiten Banden. Hier wurden keine Banden unter 300 cm⁻¹ gefunden.

Experimentelles

Lithiummethyl. 28,5 g (= 4,1 g — Äquiv.) von klein geschnittenem Li-Draht wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungsrohr zu etwa 1 l Äther gebracht. Nach Spülen mit Argon wurde Methylchlorid eingeleitet. Die Reaktion, die zeitweilig gekühlt werden mußte, war nach einigen Stunden beendet. Methylenchlorid wurde durch Kochen am Rückflußkühler verdrängt. Von dem abgesetzten Lithiumchlorid wurde mittels einer mit einer Fritte versehenen KPG-Stabes durch langsames Eintauchen die Lithiummethyllösung mit N₂ abgedrückt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb Lithiummethyl als weißer, kristalliner Rückstand, der bei 100° im Vakuum von anhaftendem Äther befreit wurde. Ausbeute: 71%. Gehalt an LiCl: 9,3%. Bei der Hydrolyse konnte spektroskopisch nur Methan nachgewiesen werden.

Außerdem wurden noch Lithiummethylproben nach bekannten Verfahren aus Lithiumäthyl und Methyljodid bzw. Quecksilberdimethyl dargestellt. Beide Proben ergaben bei der Hydrolyse neben Methan Äthan und bei der Thermolyse neben Methan auch Äthylen.

Magnesiumdimethyl. Zu 1 Liter einer 1 n-ätherischen CH₃MgCl-Lösung wurde langsam unter heftigem Rühren 46 g Dioxan zugetropft. Dabei schied sich MgCl₂-Dioxanat aus, von dem nach längerem Rühren und Stehenlassen mittels einer Tauchfritte die Lösung abgedrückt wurde. Dazu wurden 300 ml Hexan gegeben und dann unter Rühren eingedampft. Mg(CH₃)₂ blieb als feines, kristallines Pulver zurück und wurde im Vakuum bei 150°C getrocknet. Ausbeute: 89%. Mg(CH₃)₂: gef. 44,2% (44,7) Mg. Das Produkt war frei von Chlorid.

Berylliumdimethyl wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt⁷⁾.

²⁵⁾ E. WEISS u. E. A. C. LUCKEN, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **2**, 197 (1964).

²⁶⁾ E. WEISS, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **2**, 314 (1964).

Natriummethyl. In ein Schlenkrohr²⁷⁾ wurden unter Stickstoff 60 ml Petroläther, feine Natriumschnitzel und 3 g $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ gebracht, abgeschmolzen und das ganze mehrere Tage auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde kräftig geschüttelt, um die Natriummethylkrusten vom überschüssigen Natrium und Natriumamalgam zu trennen, was aber nicht ganz gelang. Das Natriummethyl wurde mit dem Petroläther abgegossen, war jedoch noch mit Natrium und Natriumamalgam verunreinigt, so daß keine befriedigenden IR-Spektren erhalten wurden.

Lithiummethylen. 15,7 g LiCH_3 (mit 5,1% LiCl) entsprechend 14,9 g reinem LiCH_3 wurden in einem Rundkolben mit seitlichem Ansatz auf 230 °C erwärmt. Das entstehende Methan konnte durch ein Überdruckventil entweichen und gemessen werden. Nach einigen Stunden wurde die Temperatur auf 240 °C erhöht und nach weiteren 4 Stunden war die Gasentwicklung zu Ende. Insgesamt wurden 7,5 Liter Methan (= 98,5%) aufgefangen. Der Ablauf der Reaktion wurde meist IR-spektroskopisch verfolgt, durch die Intensitätsabnahme der CH -Schwingungen von LiCH_3 .

Das Produkt, ein staubfeines, hellbraunes Pulver, das sich an der Luft sofort entzündet, enthielt neben 7,8% LiCl 45,1% „organisch“ gebundenes Li, titriert als LiOH nach der Hydrolyse. Bezogen auf $100 - 7,8 = 92,2\%$, sind das 49,1% statt 49,7%, berechnet für Li_2CH_2 . Das bei der Hydrolyse gebildete Gas bestand aus Methan mit Spuren Äthylen und Acetylen.

Magnesiummethylen. Die Pyrolyse von $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ wurde wie beim LiCH_3 durchgeführt, nur gegen Ende die Badtemperatur auf 250 °C gesteigert. 18,4 g $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (0,74 Mol) lieferten 7,4 Liter Methan (0,33 Mol). Der Pyrolyserückstand, ein sehr lockeres, rotbraunes Pulver, enthielt 63,1% Mg (bzw. MgCH_2 63,5%).

²⁷⁾ W. SCHLENK u. J. HOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 262 (1917).

Stuttgart, Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1968.