

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES TRIMETHYLBLEIAZIDS, Me_3PbN_3

RUDOLF ALLMANN, ALICJA WASKOWSKA, RÜDIGER HOHLFELD und
 JÖRG LORBERTH *

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, Lahnberge, D-3550
 Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Mai 1980)

Summary

Me_3PbN_3 crystallizes as colourless needles in the space group $P3_121$ (or $P3_221$) with a 664.6 ± 5 pm; c 1378 ± 1 pm; V 527.2 \AA^3 ; $Z = 3$; d_c 2.781 g cm^{-3} . With 122 independent reflections (7 non-observed by $I < \sigma(I)$) and anisotropic temperature factors for the lead atom the structure was refined to a conventional R -value (without hydrogen atoms) $R = 0.042$. Planar Me_3Pb groups are linked by linear N_3 groups in a 3_1 (or 3_2) screw, rendering the lead atoms an almost perfect trigonal bipyramidal coordination sphere (Pb—N 258 pm; Pb—C 225 pm). The Me_3Pb units are ordered in a skew conformation; since the lead atoms are positioned 65 pm away from the screw axes the packing of the methyl groups is not influenced (Pb...Pb 474 pm).

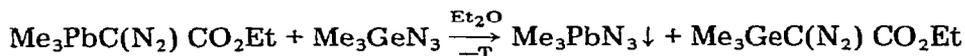
Zusammenfassung

Me_3PbN_3 kristallisiert in farblosen Nadeln in der Raumgruppe $P3_121$ (oder $P3_221$) mit a 664.6 ± 5 pm; c 1378 ± 1 pm; V 527.2 \AA^3 ; $Z = 3$; d_c 2.781 g cm^{-3} . Mit 122 unabhängigen Reflexen (davon 7 unbeobachtet mit $I < \sigma(I)$) und anisotropen Temperaturfaktoren für das Bleiatom konnte der Strukturvorschlag bis auf einen konventionellen R -Wert = 0.042 verfeinert werden (ohne H-Atome).

Planare Me_3Pb -Gruppen werden in einer 3_1 -Schraube (oder 3_2 -Schraube) durch lineare N_3 -Gruppe verknüpft, wobei die Bleiatome fast ideal trigonal-bipyramidale Koordination aufweisen (Pb—N 258 pm, Pb—C 225 pm). Die Me_3Pb -Einheiten sind in verdeckter Konformation angeordnet; da aber die Pb-Atome 65 pm von der Schraubenachse entfernt sind, wird die Packung der Methylgruppen dadurch nicht gestört (Pb...Pb 474 pm).

A. Experimentelles

Trimethylbleiazid wurde nach Lorberth [1] aus verdünnter etherischer Lösung in prächtigen Nadeln erhalten:



Die aus obiger Spaltungsreaktion erhaltenen Kristalle waren ohne weitere Reinigung durch Umkristallisation bereits analysenrein.

Ein farbloser, nadelförmiger, in Richtung der *c*-Achse gestreifter Kristall von ungefähr 0.2 mm ϕ wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Messmethode, θ_{max} 16°, Messbreite 1.2° in ω). Dabei ergab sich eine trigonale Zelle mit $a = b = 644.6 \pm 5$ pm und $c = 1378 \pm 1$ pm; $\gamma = 120^\circ$, $V = 527.2 \text{ \AA}^3$. Mit $Z = 3$ Formeleinheiten pro Zelle ergibt sich eine Dichte von 2.781 g cm^{-3} . Trotz eines relativ kleinen Durchmessers von 0.2 mm wichen die Intensitätswerte symmetriegleicher Reflexe bis zu 50% voneinander ab, ausserdem zersetzte sich der Kristall im Laufe der Messung, so dass die Messung bei $\theta_{\text{max}} = 16^\circ$ abgebrochen wurde. Wegen grosser Intensitätsunterschiede wurden bei der Mittelung von meist 6 symmetriegleichen Messwerten nur jeweils die 3 stärksten berücksichtigt. Die einzige Auslöschung (001 nur mit $l = 3n$) führte zu den beiden enantiomorphen Raumgruppen $P3_121$ oder $P3_221$, von denen die erstere zur weiteren Berechnung ausgewählt wurde, ohne damit die absolute Konfiguration festgelegt zu haben.

Die Zelldimensionen und die Fixierung der Me_3Pb - und N_3 -Gruppen auf 2-zähligen Achsen weisen eine enge Verwandtschaft zum pseudo-hexagonalen Me_3SnN_3 [2] auf mit $a' = 677.6$ und $c' = 437.8$ pm ($c/3$ von $\text{Me}_3\text{PbN}_3 = 459.3$ pm); jedoch liegt in Me_3SnN_3 eine 2_1 -Achse mit $c = 2c'$ vor, während in Me_3PbN_3 eine 3_1 -Achse mit $c = 3c'$ vorliegt. Da die Reflexe mit $l = 3n$ im Mittel nicht stärker waren als die übrigen Reflexe, konnte das Bleiatom nicht direkt auf oder neben der 3_1 -Achse liegen. Deshalb wurde für die Pb-Lage in $x, 0, 1/3$ ein Startwert von $x = 0.05$ angenommen, der sich allein mit diesem einen Atom bis zu einem *R*-Wert von 18.3% verfeinern liess. Eine anschliessende Differenz-Fouriersynthese ergab dann die Lagen der C- und N-Atome. Mit anisotropen

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}_3$ (Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle)

Atom	x	y	z	B (Å^2)		
Pb	0.1008 ± 4	0	1/3	(3.91 ± 18)		
C(1)	-0.239 ± 15	0	1/3	5.0 ± 18		
C(2)	0.416 ± 9	0.295 ± 9	0.263 ± 3	4.5 ± 12		
N(1)	0.795 ± 13	0	5/6	5.5 ± 13		
N(2)	0.614 ± 12	0	5/6	5.0 ± 14		
N(3)	0.442 ± 13	0	5/6	7.8 ± 15		
für Pb: B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$\overline{\sigma}(B)$
3.81	4.19	3.72	$\frac{1}{2}B_{22}$	$\frac{1}{2}B_{23}$	0.16	0.18 Å^2

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE (in pm) UND BINDUNGSWINKEL (in °) IN Me_3PbN_3 (Die Standardabweichungen sind jeweils auf die letzte Stelle bezogen)

	Pb—C(1)	226 ± 10	2x	C(1)—Pb—C(2)	119.7 ± 19
2x	Pb—C(2)	225 ± 5		C(2)—Pb—C(2')	120.6 ± 19
2x	Pb—N(1)	258 ± 5		N(1)—Pb—N(1')	179.5 ± 22
				N(1)—Pb—C(1)	90.3 ± 16
	N(1)—N(2)	120 ± 7		N(1)—Pb—C(2)	87.7 ± 14
	(N2)—N(3)	114 ± 8		N(1)—Pb—C(2')	92.1 ± 17
				Pb—N(1)—Pb	133.1 ± 35
	N(1) ... C(1)	344 ± 9		Pb—N(1)—N(2)	113.5 ± 18
	N(1) ... C(2)	336 ± 8			
	N(1) ... C(2')	349 ± 6			
	N(2) ... C(2')	335 ± 5			

Temperaturfaktoren für Pb und isotropen für C und N liess sich dieser Strukturvorschlag bis zu einem konventionellen R -Wert von $R = 4.8\%$ verfeinern (individuelle Gewichte für die Reflexe, Atomformfaktoren der "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV. Verfeinerungsprogramme des X-Ray-Systems 1970). Die endgültigen Atom-Parameter sind in Tab. 1, die sich daraus ergebenden Atomabstände und Bindungswinkel in Tab. 2 aufgeführt.

B. Strukturbeschreibung

In c -Richtung erstrecken sich längs der 3_1 -Achsen Ketten mit den Einheiten $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}\cdots\text{N}_3\cdots(\text{CH}_3)_3\text{Pb}\cdots\text{N}_3\cdots$, in denen das Blei-Koordinationspolyeder fast eine ideale trigonale Bipyramide ergibt (mit Pb—C = 225 pm (3x) und Pb—N = 258 pm (2x)).

Aus Symmetriegründen ist die Me_3Pb -Gruppe exakt eben und die N_3 -Gruppe exakt gestreckt. Die C—Pb—C-Winkel weichen nur innerhalb der Fehlergrenzen von 120° ab, ebenso der Winkel N—Pb—N von 180° . Die N—Pb—C-Winkel liegen zwischen 88 und 92° , die Me_3Pb -Gruppe ist um 25° gegen die x,y -Ebene geneigt. Wegen der grossen Standardabweichungen für die leichten Atome unterscheiden sich die (N(1)—N(2))- und (N(2)—N(3))-Abstände mit 120 ± 7 bzw. 114 ± 8 ppm nicht signifikant voneinander.

In Tab. 3 sind die Strukturen der homologen Azide Me_3PbN_3 und Me_3SnN_3 [2] miteinander verglichen: im Gegensatz zur Zinnverbindung sind in Me_3PbN_3 die Trimethylblei-Gruppen in verdeckter Form angeordnet; die kürzeste Abstand zwischen übereinanderliegenden Me_3Pb -Gruppen beträgt C(1)···C(2') = 377 pm, alle anderen C···C-Abstände sind grösser als 380 pm.

TABELLE 3

VERGLEICH DER STRUKTUREN Me_3XN_3 MIT X = Pb BZW. Sn. (Abstände in pm; alle Fehler bezogen auf die letzte Stelle)

X	$\overline{\text{X}-\text{C}}$	X—N(1)	N(1)—N(2)	N(2)—N(3)	$\overline{\text{N(1)-C}}$	N(1)—X—N(1')	X—N(1)—X'
Pb	225 ± 7	258 ± 5	120 ± 7	114 ± 7	343 ± 7	179.5 ± 22°	133.1 ± 35°
Sn	213.7 ± 7	238.6 ± 3	121.8 ± 9	114.5 ± 10	320 ± 1	178.0 ± 3°	133.1 ± 3°

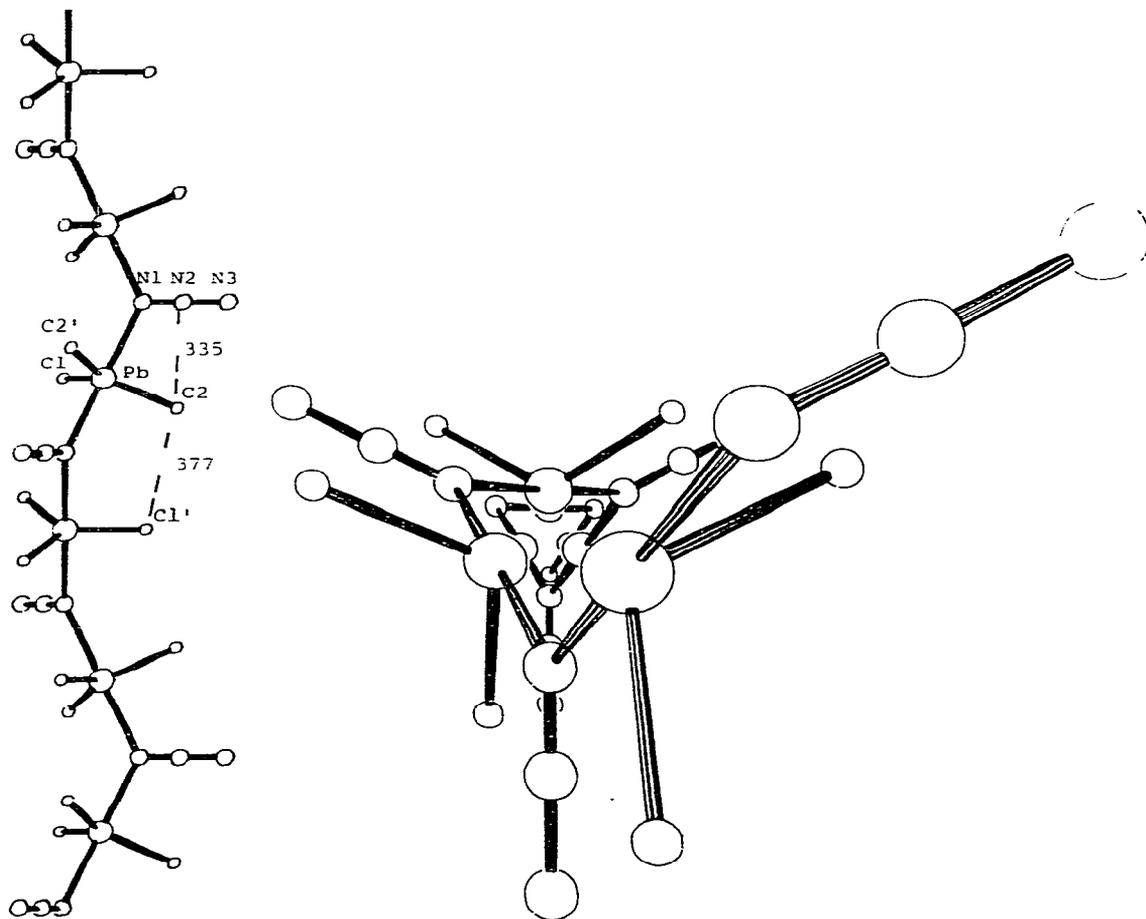


Fig. 1. $1\frac{1}{2}$ Windungen einer Schraube von $(\text{Me}_3\text{PbN}_3)_\infty$.

Fig. 2. Blick in Richtung der Schraubenachse von $(\text{Me}_3\text{PbN}_3)_\infty$. Grosse Kugeln: Pb; mittlere: N; kleine: C. Die in das Schraubeninnere weisenden C(1)-Methylgruppen sind der Uebersichtlichkeit halber wegge-
lassen.

Literatur

- 1 J. Lorberth, unveröffentlicht.
- 2 R. Allmann, A. Waskowska, R. HohlfeId and J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 1980, im Druck.